

OBTENÇÃO DE TETRACLORETO DE SILÍCIO COM
GRAU ELETRÔNICO A PARTIR DE MATÉRIAS
PRIMAS NACIONAIS

Autor : Vítor Baranauskas *ten*

Orientadores: Yukio Ishikawa, *fl*

Carlos Ignácio Mammana *ten*

I.3.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA/ELETRÔNICA
LABORATÓRIO DE ELETRÔNICA E DISPOSITIVOS (LED)
JUNHO DE 1979

Dedicamos este trabalho ao Prof.Dr.Yukio Ishikawa,
nosso primeiro orientador.

Este trabalho contou com o apoio financeiro da
TELECOMUNICAÇÕES BRASILEIRAS S/A., TELEBRÁS,
através do Contrato UNICAMP/TELEBRÁS 143/76.

INDICE

Página

Resumo	7
Pródromo I- Sobre a entropia	8
Pródromo II- Sobre a morte	9
Pródromo III- Sobre a gênese	10
Pródromo IV- Sobre a minoria e o interesse	11
Simbolismo empregado	13
1. Produção de silício metalúrgico	16
1.1 Generalidades	16
1.2 Bibliografia	17
2. Análise do silício metalúrgico	19
2.1 Cristalinidade	19
2.2 Propriedades elétricas	20
2.3 Matérias primas	20
2.4 Análise do silício metalúrgico por fluorescência de raios X	21
2.4.1 Introdução	21
2.4.2 Análise qualitativa dos espectros	23
2.5 Bibliografia	25
3. Obtenção do tetracloreto de silício	26
3.1 Introdução	26
3.2 Descrição do reator	26
3.3 Operação do sistema	28
3.4 Modelamento do redutor	30

3.4.1	Introdução.....	30
3.4.2	Contrôle devido à taxa de reação química.....	32
3.4.3	Contrôle devido à difusão dos reagentes no filme.....	34
3.4.4	Influência da Temperatura.....	36
3.4.5	Dados experimentais.....	37
3.4.6	Influência da Granulometria	39
3.4.7	Influência da vazão de cloro	40
3.4.8	Influência da Temperatura	42
3.4.9	Conclusões.....	43
3.5	Bibliografia.....	44
4.	Purificação do tetracloreto de silício	45
4.1	Introdução.....	45
4.2	Destilação	46
4.3	Extração.....	47
4.4	Adsorção.....	47
4.5	Método empregado.....	49
4.5.1	Descrição do sistema	49
4.5.3	Identificação da amostra.....	51
4.5.3.1	Absorção no infravermelho.....	51
4.5.3.2	Espectro de massa.....	52
4.6	Conclusões.....	55
4.7	Bibliografia	56
5.	Análise de características elétricas do silício produzido a partir do tetracloreto de silício.....	58
5.1	Introdução.....	58
5.2	Avaliação da quantidade de impurezas através da medida de resistividade.....	60
5.2.1	Introdução	60
5.2.2	O método e equipamento de medida de resistividade.....	61

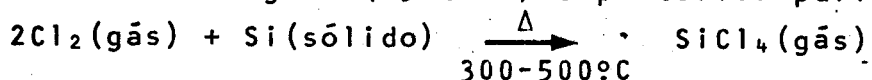
5.3 Avaliação das impurezas através da caracterís- tica Capacitância versus Tensão.....	63
5.3.1 Introdução.....	63
5.3.2 Construção dos diodos epitaxiais.....	64
5.3.3 Montagem e equipamentos de medida utilizados..	65
5.3.4 Discussão sobre a precisão da medida de I-V...	66
5.3.5. Discussão sobre a precisão da medida de C-V...	67
5.3.6 Resultados experimentais	68
5.4 Conclusões.....	73
5.5 Bibliografia.....	74
Apêndice 1. Toxicologia.....	a
1. Cuidados na utilização do clorô.....	a
2. Cuidados com o tetracloreto de silício.....	b
3. Referências.....	c
Apêndice 2. Análise de espectrometria de massa.....	d
2. Referências.....	f
Apêndice 3. Controlador de temperatura montado.....	g
1. Referências.....	g

RESUMO

Os circuitos integrados são geralmente construídos em camadas de silício crescidas pela redução do tetracloreto de silício (SiCl_4) com hidrogênio sobre substratos de silício.



O tetracloreto de silício para esta aplicação - deve ter pureza elevada devido a influência desta nas propriedades elétricas do silício produzido. Neste trabalho descrevemos o método de obtenção deste material a partir da cloração direta de silício metalúrgico ($\sim 98\%$ Si) e posterior purificação.



Tanto o cloro quanto o silício de grau metalúrgico empregados são matérias primas nacionais de custo relativamente baixo.

O refino do tetracloreto de silício foi feito por adsorção e destilações sucessivas. A identificação do composto foi realizada por espectroscopia de massa e de infravermelho.

As camadas de silício produzidas a partir deste tetracloreto apresentaram condutividade tipo P e a medida de resistividade - por quatro pontas indicou uma concentração líquida de impurezas eletricamente ativas da ordem de 10 ppb. Mediante a construção de diodos com estas lâminas e medida da característica capacitância versus tensão reversa (C-V), o resultado da concentração de impurezas foi confirmado. Para fins de comparação os mesmos processos e caracterizações foram realizados com tetracloreto de silício importado não se notando diferenças significativas.

O tetracloreto de silício produzido, com dopagem da ordem de 10^{14} átomos de impurezas/ cm^3 pode ser convenientemente empregado para a construção de vários tipos de circuitos integrados e outros dispositivos particulares como fibras ópticas, células solares, etc.

"Aos leitores em geral"

PRÓDROMO I - Sobre a entropia

A indústria eletrônica hoje revoluciona nossa sociedade, mas infelizmente as armas tecnológicas desta transformação ainda não nos pertencem. Deste modo, estamos fazendo uma revolução em setores vitais como tratamento de dados, comunicações, automação, etc., mediante a importação de artefatos para este arsenal. Isto é perigoso. Devemos envidar esforços para um desenvolvimento completo da indústria.

O progresso da eletrônica está ligado diretamente ao desenvolvimento de seus insumos básicos, que estão relacionados com a agricultura, química, mecânica, etc.

Por estes breves considerandos de um problema muito complexo cremos que somente uma abordagem íntegra nos trará independência.

O trabalho relatado nas páginas seguintes representa partes por bilhão do volume do que se tem ainda por fazer. Caberá à você, prezado leitor, procurar com um microscópio de bom aumento alguma célula perdida que possa por meio de seu medro mudar o corpo para uma forma mais saudável.

Boa sorte..

"Aos leitores precavidos"

PRÓDROMO II - Sobre a morte

Dizem os químicos que em um laboratório o único composto não perigoso é a água, quando fria.

Tivemos a experiência de verificar que até a água fria é perigosa, pois devido à má utilização da água de refrigeração houve explosão de alguns vidros. Não, não se assuste. Nada aconteceu, pois havíamos feito uma tela de proteção - prevendo o não previsível.

Peço-vos a gentileza de ler o Apêndice 1 sobre a toxicologia de alguns compostos utilizados ou produzidos.

Obrigado.

"Aos leitores curiosos"

PRÓDROMO III - Sobre a gênese

Uma experiência muito interessante teve seu - início por volta do ano de hum mil novecentos e setenta e alguma coisa. A Telecomunicações Brasileiras S/A, TELEBRÁS, resolveu financiar o desenvolvimento de um modulador por código de pulsos dentro da universidade. A medida em que o trabalho foi se desenvolvendo e apresentando seus frutos, verificou-se que a árvore tecnológica dependia para sua alimentação, de compontes eletrônicos alienígenas. Procurou-se então adubar o meio a fim de incentivar o aparecimento destes dispositivos. - Outro arbusto começou a crescer e outra dependência se notou.

Matéria ! Matéria ! A energia outrora etére a procurava consistência !

"Aos leitores persistentes"

PRÓDROMO IV - Sobre a minoria e o interesse

Pequenas quantidades de impurezas podem afetar profundamente as propriedades químicas, físicas e biológicas - dos sistemas em que se encontram.

O desconhecimento desta tese fez com que por exemplo, até pouco tempo atrás se considerasse válida a hipótese que o titânio era um material pouco dúctil e não recomendado para usinagem. Hoje entretanto, consegue-se estampar peças complicadíssimas como uma cápsula espacial utilizando-se titânio com pureza de 99,9999%. Não leitor, não me pergunte o que uma cápsula espacial tem a ver com nosso trabalho. Isto é assunto para minorias alienadas. Tome cuidado !

Estamos preocupados com o silício. Silício ? - Sim. Depois do oxigênio é o elemento mais vulgar nesta litosfera em que pisamos todos os dias. Seus compostos formam a maioria das rochas e minerais. Entretanto, apesar desta abundância, nunca ocorre na forma de elemento livre e as fontes econômicas para extração industrial são poucas.

O silício é produzido em larga escala na indústria metalúrgica principalmente na forma de liga ferro-silício, para emprego na desoxidação de aço em fundidos, ligas de alumínio, chapas de aço silício para motores e transformadores elêtricos, indústria de silicones, etc.

Apesar da vasta aplicação esta liga (max.98%Si) não encontra consumo direto na eletrônica. Para a construção de transistores, diodos, circuitos integrados, etc., a quantidade de impurezas deve ser da ordem de partes por bilhão.

O trabalho em que se constitui esta tese trata da obtenção do tetracloreto de silício com pureza elevada mediante a utilização de matéria prima, equipamentos e técnicos nacionais.

A utilização principal deste composto é a do - crescimento de filmes epitaxiais de silício sobre silício ou -

safira na construção de circuitos integrados e outros dispositivos especiais.

O tetracloreto de silício é utilizado também - para a produção de silício de alta pureza e quartzo sintético.

Uma outra aplicação de vanguarda é na manufatura de fibras ópticas, que possivelmente constituirão os futuros sistemas de comunicação por LASER.



SIMBOLISMO EMPREGADO

- K_{α} : comprimento de onda de raio X emitido na transição da camada L para a K.
- K_{β} : comprimento de onda de raio X emitido na transição da camada M para a K.
- n_r : ordem de reflexão.
- λ : comprimento de onda.
- ℓ : espaçamento interplanar.
- θ : ângulo de Bragg.
- C_{Si} : concentração de silício.
- $C_{Cl(g)}$: concentração de cloro na massa gasosa.
- $C_{Cl(s)}$: concentração de cloro na superfície.
- $C_{SiCl_4(g)}$: concentração de $SiCl_4$ na massa gasosa.
- $C_{SiCl_4(s)}$: concentração de $SiCl_4$ na superfície.
- r : raio.
- Q : fluxo através de superfície normal.
- S : superfície normal.
- M : concentração molar.
- t : tempo.
- Q_g : fluxo de cloro através do filme por unidade de superfície.
- D : coeficiente de difusão,
- Δx : espessura do filme gasoso.
- kg : coeficiente de transferência de massa.
- Q_s : taxa de reação por unidade de superfície.
- tr : taxa de reação por unidade de superfície e tempo.
- $\bar{k}$: admitância equivalente da reação.
- γ : densidade do silício.

- τ : tempo de reação para conversão total.
- d : diâmetro da partícula.
- v : velocidade relativa entre a partícula e o gás.
- μ : viscosidade.
- T : número de Reynolds ($v.d/\mu$).
- α : volatilidade relativa.
- q : carga elementar.
- dQ : incremento de carga.
- dV : incremento de tensão.
- C : capacitância de depleção $\equiv dQ/dV$.
- $N(W)$, N : densidade líquida de impureza ionizadas.
- W : largura da região de depleção.
- ΔE : incremento no campo elétrico.
- ϵ_s : constante dielétrica efetiva do silício $\approx 12\epsilon_0$.
- ϵ_0 : constante dielétrica do espaço livre.
- A : área da junção.
- R_c : resistor de medida.
- e : tensão de saída do oscilador.
- $\omega = 2\pi f$: (f : frequência de medida)
- C_x : capacitância desconhecida.
- r_x : resistência de perdas.
- i_c : corrente através de R_c , r_x e C_x .
- e_{cx} : queda de tensão através de R_c
- e_{cxj} : tensão de saída do detector síncrono.
- G : ganho do amplificador.
- ρ : resistividade.
- $\bar{\rho}$: resistividade média.
- n : número de elétrons.

- p : número de lacunas.
- μ_n : mobilidade dos elétrons.
- μ_p : mobilidade das lacunas.
- n_i : número de elétrons ou lacunas gerados termicamente.
- σ : constante de Boltzmann.
- T : temperatura absoluta.
- $\mu_{p,n}$: mobilidade aproximada de portadores.
- N_a : concentração de impurezas aceitadoras.
- N_d : concentração de impurezas doadoras.
- F_a : fator de correção da medida de quatro pontas.
- $\bar{x}$: espessura da camada epitaxial.
- V/I : razão tensão corrente medida no ôhmímetro.
- E : erro associado à medida de C .
- δN : erro relativo aproximado da avaliação de dopagem.
- δC : erro relativo da medida de capacitância.
- δV : erro relativo da medida de tensão.

1 - PRODUÇÃO DE SILÍCIO METALÚRGICO

1.1 Generalidades

A fonte mais comum para a obtenção deste material é seu dióxido (SiO_2), que se apresenta razoavelmente puro na natureza sob a forma de quartzita ou quartzo mineral. Cabe enfatizar que o País detém quase que o monopólio mundial da produção extrativa de quartzo de alta pureza.

O processo mais usado é o da redução do óxido - com carbono em forno de arco elétrico segundo a seguinte reação global:



Tal redução ocorre em temperaturas consideravelmente acima do ponto de fusão do silício. Os fornos são em geral pequenos, com potência variando entre 2000 e 5000 kW.

As matérias primas comumente utilizadas são as seguintes:

- quartzo,
- carvão vegetal,
- coque de petróleo,
- lenha.

A figura 1 mostra o diagrama de fluxo utilizado pela Companhia Industrial Fluminense, que produz atualmente - 80 t/mês deste material em nosso território. Maiores detalhes sobre o processo podem ser obtidos no trabalho de Y. Ishikawa et al.^{3}

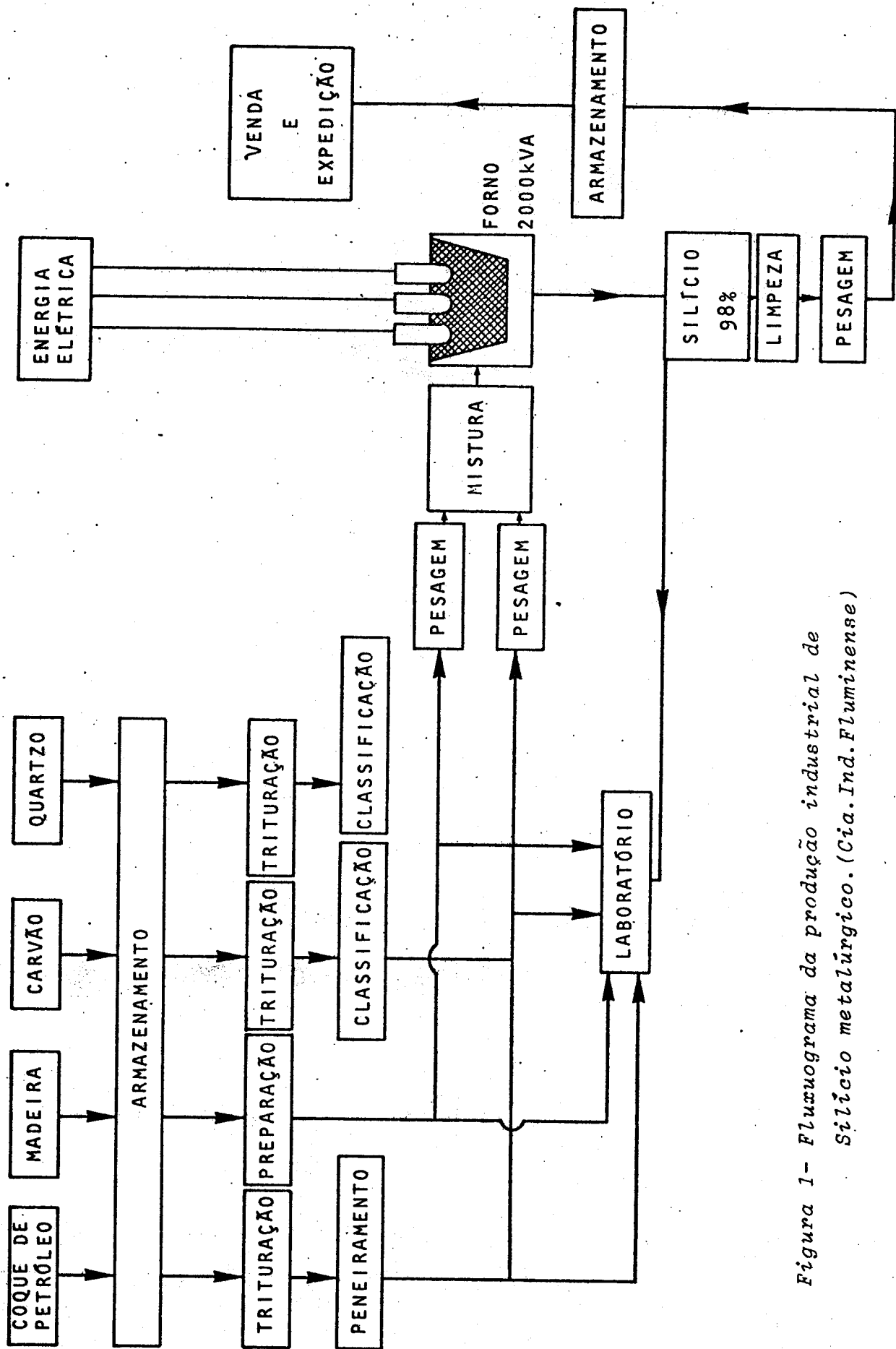


Figura 1- Fluxuograma da produção industrial de Silício metalúrgico. (Cia. Ind. Fluminense)

1.2 Bibliografia

- (1) E.G. Rochow, The Chemistry of Silicon, Pergamon Press, Great Britain, 1975.
- (2) W.R. Runyan, Silicon Semiconductor Technology, McGraw-Hill Book Company, U.S.A., 1965.
- (3) Y. Ishikawa et al, Visita à Companhia Industrial Fluminense. Relatório CODEX RG-014- LED/FEC/UNICAMP-1977.

2 - ANÁLISE DO SILÍCIO METALÚRGICO

2.1 Cristalinidade

O material adquirido da Cia. Industrial Fluminense apresenta-se na forma de policristal, Os contornos de grão foram revelados por ataque com $3\text{HF}:5\text{HNO}_3:3\text{CH}_3\text{COOH}$ e podem ser vistos na figura 2. Os pequenos riscos se referem ao mau polimento efetuado.

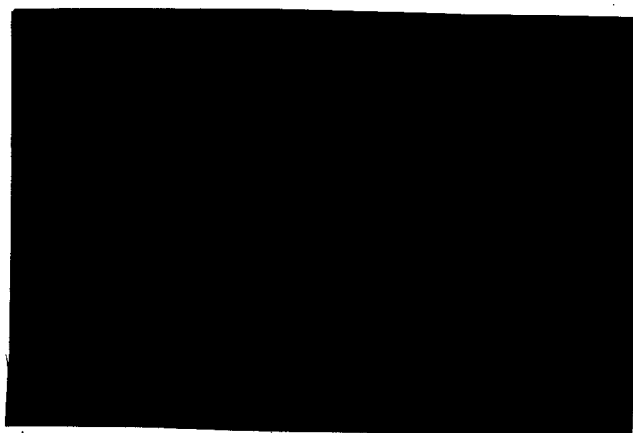


Figura 2. Contornos de grão do silício metalúrgico revelados por ataque com $3\text{HF}:5\text{HNO}_3:3\text{CH}_3\text{COOH}$. (Aumento de 30X)

2.2 Propriedades Elétricas

A resistividade, medida pelo método de quatro pontas apresentou valores entre 30 e 75 m.Ω.cm. O tipo de condutividade, medido pelo método da ponta quente apresentou-se como tipo N.

2.3 Matérias Primas

A Tabela I fornece uma análise de impurezas contidas nas matérias primas usualmente empregadas no processo de silício metalúrgico algures^{3}. É interessante notar que a maioria das impurezas procedem das fontes de carbono.

Tabela I^{3} - Níveis de impurezas na matéria prima determinados por espectroscopia de emissão (ppm).

Espécie	quartzo brasileiro	carvão coque (+)	carvão mineral (++)	folhas de madeira (+++)	eletrodos de grafite
B	14	<10	40	<60	2
P	<10	5	25	100	4
Al	90	50	4600	70	440
Fe	20	30	1700	220	90
Ti	<10	8	270	<10	45
Cr	30	2	260	310	3
V	<10	100	20	<10	<4
Mn	<10	1	3	100	1
Ni	10	90	3	<10	<1
Cu	5	<1	10	<10	1

+ 88% de carbono

++ 68% de carbono

+++ 15% de carbono

2.4 Análise do silício metalúrgico por fluorescência de Raios-X.

2.4.1. Introdução.

A incidência de raios X com energia fotônica maior ou igual aos níveis energéticos envolvidos na transição entre órbitas eletrônicas de um átomo provoca a fluorescência característica deste. Com a utilização de energias altas, os elétrons mais próximos ao núcleo são os mais afetados. Devido ao fato destes elétrons não se relacionarem ao estado de combinação química dos átomos (com exceção dos elementos mais leves), as propriedades dos raios X são independentes do estado de combinação química ou do estado físico do elemento.

Os raios X provenientes de transições da camada L para a K são denominados de K_{α_1} , K_{α_2} e K_{α_3} , que correspondem a elétrons provenientes de subníveis diferentes da camada L. Os raios X devidos à transição da camada M para a K são denominados de K_{β_1} , K_{β_2} , etc.

O espectrômetro de raios X é essencialmente de estrutura análoga aos espectrômetros de rede para luz visível. O esquema do espectrômetro utilizado para determinação de impurezas em nosso trabalho é apresentado na figura 3.

A relação entre o ângulo e o comprimento de onda característico é baseado na equação de Bragg.

$$n_r \cdot \lambda = 2 \cdot \ell \cdot \sin \theta \quad (2.1)$$

onde:

n_r : ordem de reflexão

λ : comprimento de onda

ℓ : espaçamento interplanar (Angstroms)

θ : ângulo de Bragg (graus)

Como se ilustra na figura 4, são necessários vários cristais, com espaçamentos interpianares diferentes para se identificar os vários elementos.

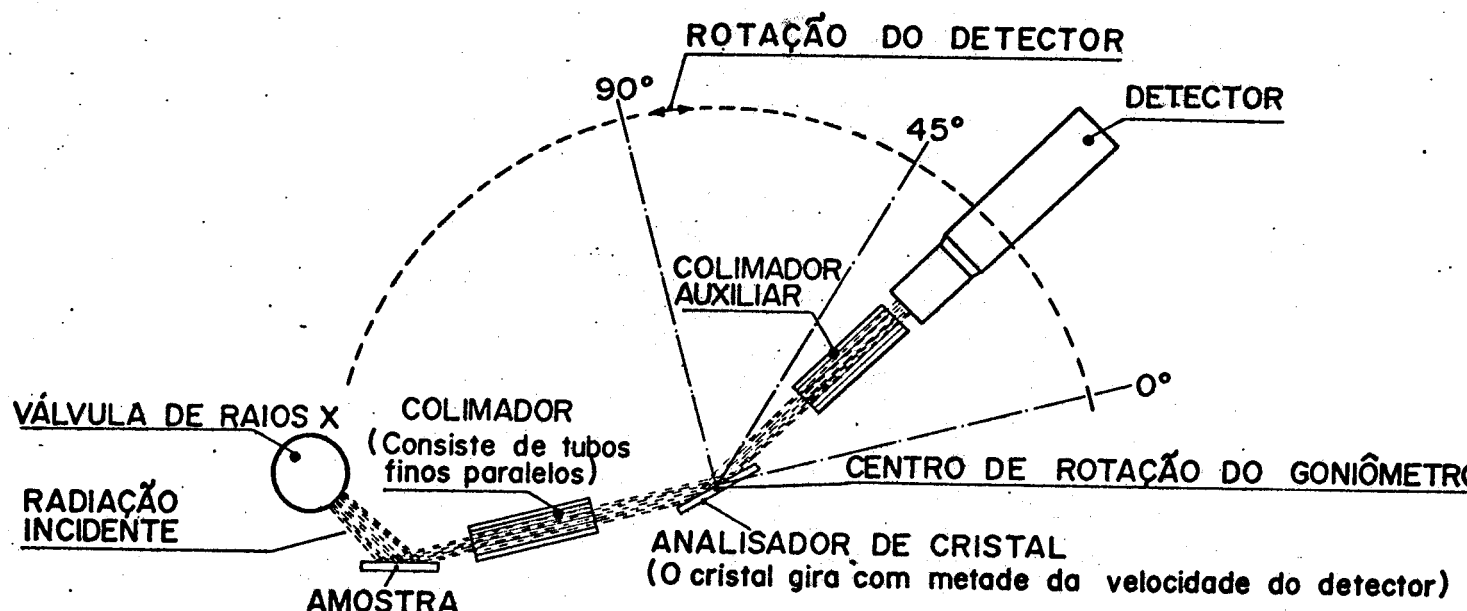


Figura 3 - Geometria básica do espectrômetro de emissão de Raios-X tipo Phillips PW-1410.

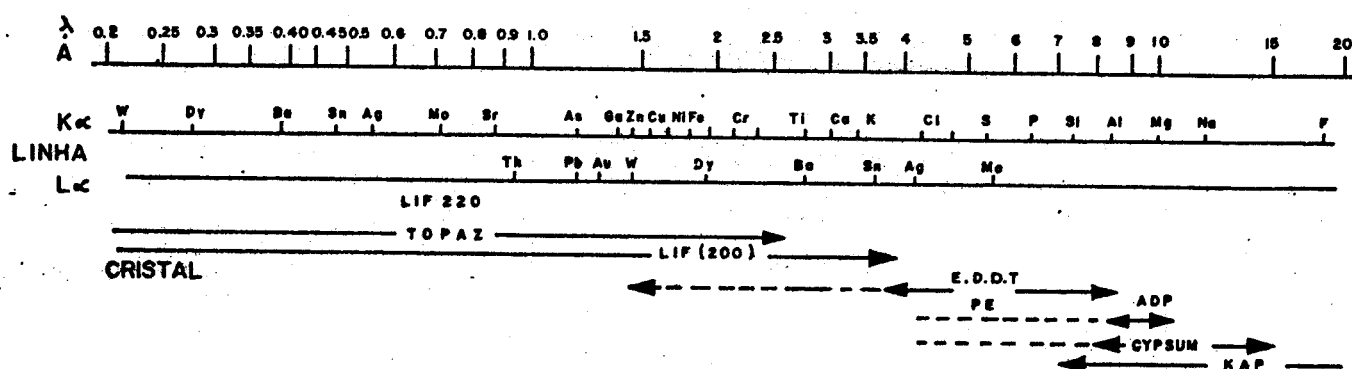


Figura 4 - Faixa de utilização de cristais para espectrometria de Raios-X^[2].

A principal limitação aparece na análise de elementos leves: os que tem número atômico abaixo de 20 (Ca) são difíceis de detectar, e os menores que 11 (Na) não são detectados. O limite de sensibilidade é de alguns ppm para o caso geral.

2.4.2 Análise qualitativa dos espectros

Os espectros apresentados nas figuras 5 e 6 foram obtidos com cristais LIF220 ($2\lambda=2,8480 \text{ \AA}$) e PET ($2\lambda=8,742 \text{ \AA}$), respectivamente.

A comparação do espectro apresentado na figura 5, com as tabelas do ângulo de Bragg para os diversos elementos, permite identificar a provável presença de:

$$\text{Cr} : K_{\alpha_1} \cong 107,11^\circ, K_{\alpha_2} \cong 94,12^\circ$$

$$\text{V} : K_{\alpha_1} \cong 106,67^\circ$$

$$\text{Fe} : K_{\alpha_1} \cong 85,73^\circ, K_{\alpha_2} \cong 76,16^\circ$$

$$\text{Cu} : K_{\beta_1} \cong 65,56^\circ$$

A comparação do segundo espectro permite identificar:

$$\text{Si} : K_{\alpha_1} \cong 109,18^\circ, K_{\alpha_2} \cong 109,25^\circ, K_{\beta_1} \cong 101,46^\circ$$

$$\text{Al} : K_{\beta_1} \cong 131,83^\circ$$

$$\text{Cr} : K_{\alpha_1} \cong 30,37^\circ \cong 63,19^\circ \cong 103,60^\circ$$

$$K_{\alpha_2} \cong 30,43^\circ \cong 63,31^\circ \cong 103,86^\circ, K_{\beta_1} \cong 87,60^\circ \cong 56,98^\circ$$

$$\text{Ca} : K_{\alpha_1} \cong 45,18^\circ \cong 100,39^\circ, K_{\alpha_2} \cong 45,24^\circ \cong 100,56^\circ$$

$$\text{Ti} : K_{\alpha_1} \cong 36,64^\circ, K_{\alpha_2} \cong 36,70^\circ$$

$$\text{V} : K_{\beta_1} \cong 30,29^\circ \cong 63,00^\circ \cong 103,22^\circ$$

$$\text{Mn} : K_{\alpha_1} \cong 27,83^\circ \cong 57,49^\circ, K_{\alpha_2} \cong 27,88^\circ \cong 57,61^\circ, K_{\beta_1} \cong 25,24^\circ$$

$$\text{Fe} : K_{\alpha_1} \cong 25,59^\circ \cong 52,58^\circ, K_{\alpha_2} \cong 25,64^\circ \cong 52,70^\circ,$$

$$K_{\beta_1} \cong 23,19^\circ \cong 107,02^\circ$$

$$\text{Ni} : K_{\alpha_1} \cong 21,87^\circ \cong 44,58^\circ, K_{\alpha_2} \cong 21,92^\circ \cong 44,70^\circ$$

$$K_{\beta_1} \cong 19,76^\circ \cong 19,61^\circ$$

$$\text{Cu} : K_{\alpha_1} \cong 20,31^\circ \cong 41,29^\circ, K_{\alpha_2} \cong 20,35^\circ \cong 41,37^\circ$$

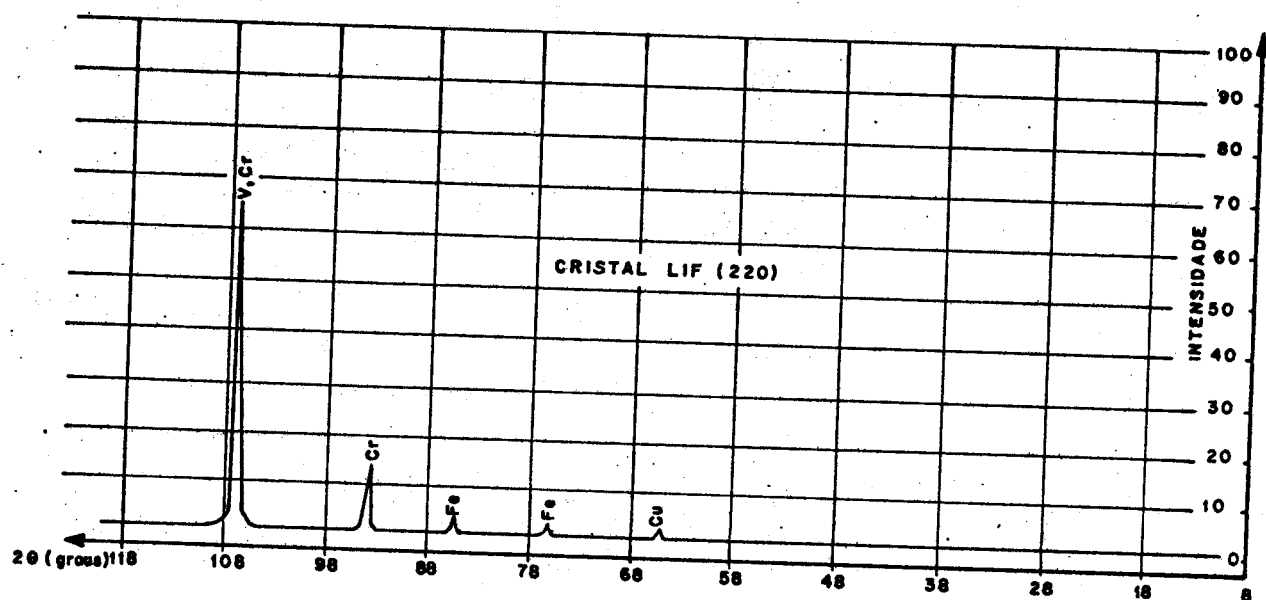


Figura 5. Espectro de fluorescência de raios X da amostra de silício metalúrgico difratada pelo cristal LIF(220).

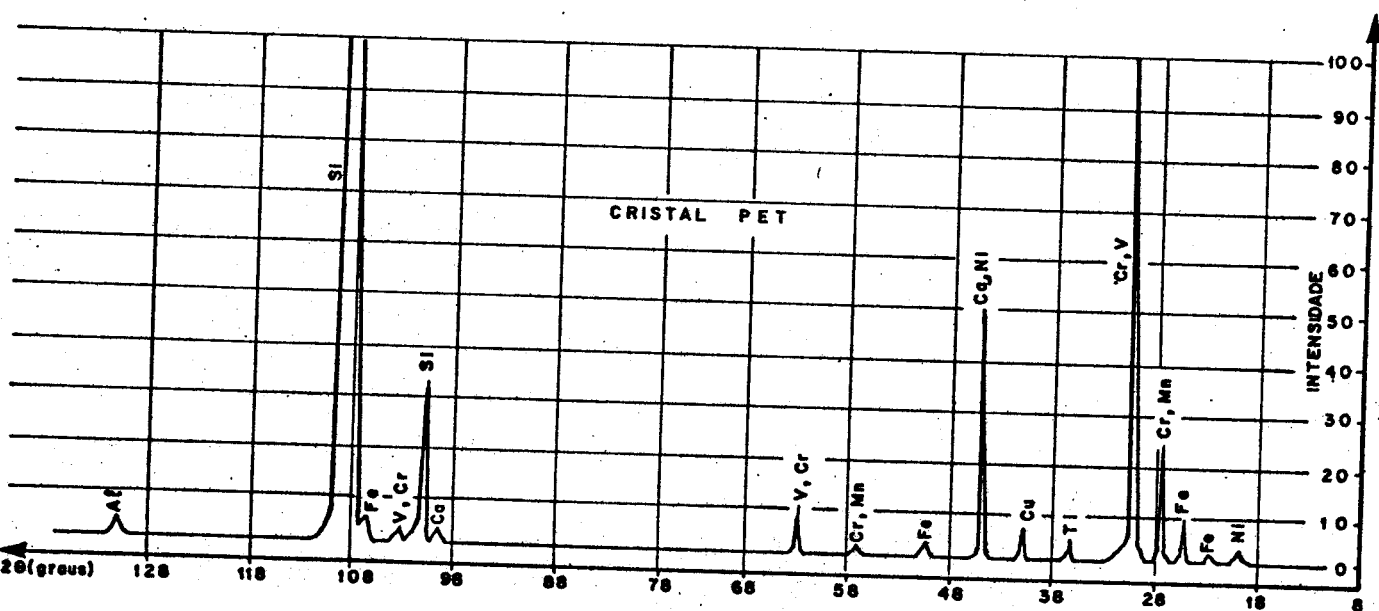


Figura 6. Espectro de fluorescência de raios X da amostra de silício metalúrgico difratada pelo cristal PET.

2.5 Bibliografia

- (1) Galen W. Ewing, Métodos Instrumentais da Análise Química, Volume I, pág.166. Editora da Universidade de São Paulo, 1972.
- (2) Application Laboratory for X-ray Spectrometry and Diffraction, N.I.Phillips Gloeilampen Fabrieken, Eindhoven, The Netherlands.
- (3) L.P.Hunt et al, Purification of Metallurgical-Grade-Silicon to Solar Cell Grade Quality, IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 11, 259, U.S.A. 1975.
- (4) P.F.Kane, G.B.Larrabee; Characterization of Semiconductor Materials, Texas Instruments Electronics Series, McGraw-Hill Book Company, U.S.A., 1970.

3 - OBTENÇÃO DO TETRACLORETO DE SILÍCIO (SiCl_4)

3.1 Introdução

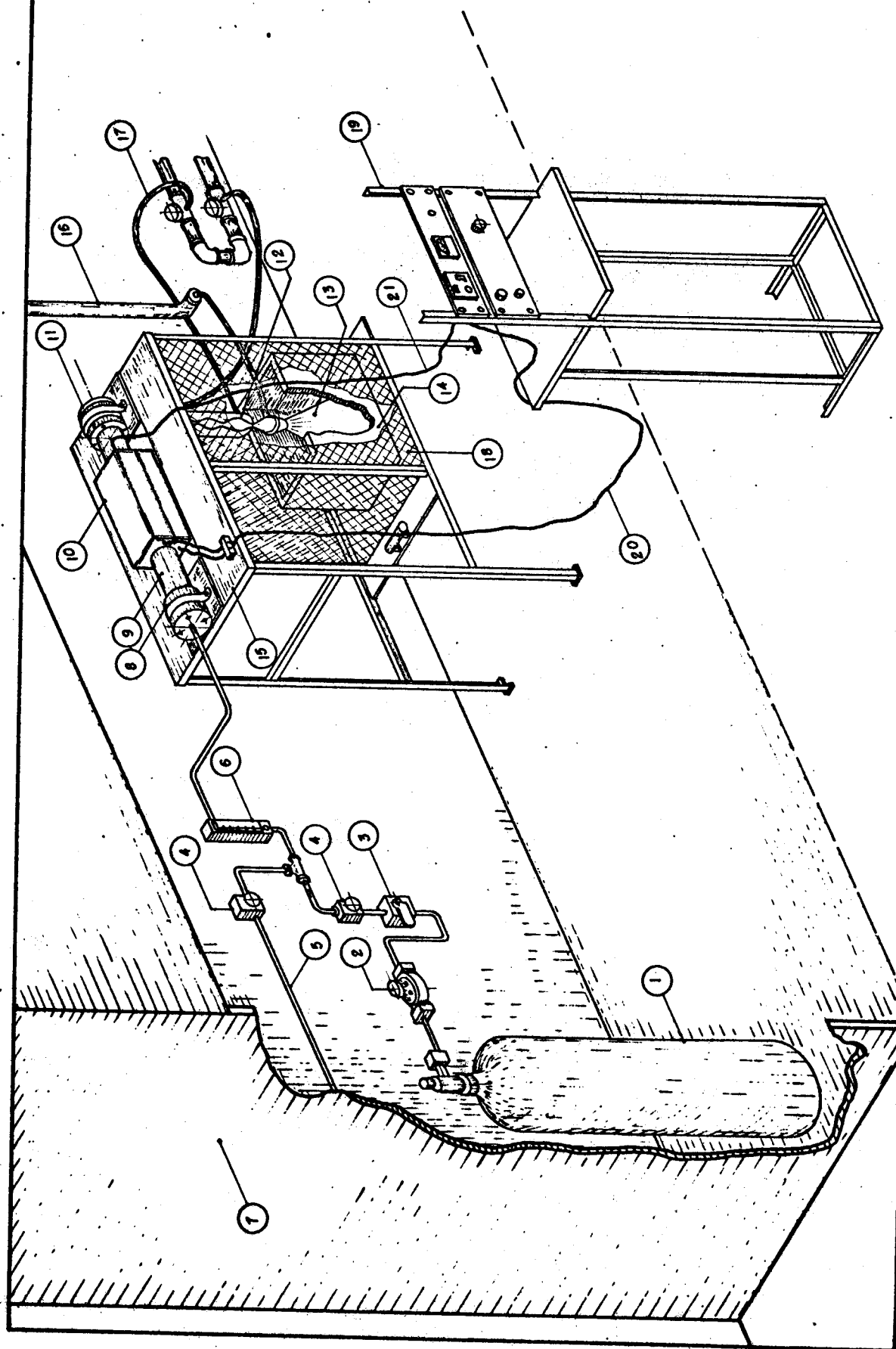
O tetracloreto de silício pode ser produzido mediante a cloração direta de silício entre 300 e 500°C, ou de compostos de silício e silicídios mais cloro em temperaturas elevadas (inclusive a cloração de carbeto de silício em 1250°C), pela ação de HCl ou cloretos ativos em silanas e pela ação do cloro em uma mistura aquecida de SiO_2 ou silicatos com agente redutor. Comercialmente é obtido pela cloração de silício metalúrgico, cloração de SiC ou pela cloração de briquetes de sílica e coque em alta temperatura^{1,2,3,4,5}.

Considerando que estamos interessados na obtenção de um composto o mais puro possível e que temos em nosso País, indústrias que produzem silício metalúrgico e cloro em grandes quantidades, e que este é um processo comercial, optamos então pelo desenvolvimento de um reator para cloração direta do silício metalúrgico.

3.2 Descrição do reator

Na figura 7 apresentamos um desenho completo do sistema. O cloro (1) é injetado em forma gasosa com controle mediante válvula redutora(2), válvulas tipo abre-fecha(3), tipo agulha(4) e fluxuômetro. Os condutos são de aço inoxidável - 316L. O forno(10) tem como elemento aquecedor enrolamentos de

Figura 7. Sistema completo do reator de cloração.



fio "Kanthal" e isolamento de tijolo refratário. A potência é controlada por um circuito eletrônico tipo liga-desliga (apêndice 3) (19). A temperatura de reação é medida por termopar de Ferro-Constantã (21) ligado via cabo de compensação a um milivoltímetro calibrado em graus centígrados (mod. Engro 455L). A câmara de reação é de quartzo por este material satisfazer os seguintes requisitos:

- baixa concentração de impurezas como Boro e Fósforo.
- operação satisfatória na faixa de temperatura recomendada ao processo (300-500°C)
- pequena reatividade com cloro

Devido ao custo e dificuldades humanas da usinagem de peças de quartzo, o tubo foi simplesmente cortado em seu comprimento e foram usadas flanges de teflon (8,11) com vedação de anéis de borracha para a formação do conjunto.

Os produtos da reação são condensados (12) e recolhidos em um frasco de Pyrex. A refrigeração do condensador é realizada pela passagem de água a 15°C (17), enquanto que o receptor é mantido abaixo de 0°C com mistura de gelo e NaCl (14).

Os gases não condensados, passam do reator a um sifão (16), de onde são exauridos após borbulhamento em solução de hidróxido de sódio e cal para retenção dos poluentes.

O conjunto é suportado parcialmente pela parede e por uma mesa de fórmica (15) com estrutura metálica e proteção contra eventuais explosões da parte de vidraria. Todo sistema é montado sob uma capela com exaustão (7).

3.3 Operação do sistema

Antes da montagem todas as peças foram limpas segundo a seguinte receita:

- a- lavagem com água deionizada, saponáceos, tricloroetileno e álcool metílico.

- b - imersão por vinte e quatro horas em solução de:
 - 1 parte de peróxido de hidrogênio (30%)
 - 1 parte de hidróxido de amônia
 - 8 partes de água deionizada.
- c - lavagem com água deionizada (18M Ω)
- d - secagem rápida em forno.

O silício é granulado com um triturador mecânico e introduzido na câmara mediante abertura da flange direita(11). Antes de cada operação o sistema é purgado com nitrogênio (5) durante 30 minutos. Após isto,liga-se o forno e continua-se a fluir nitrogênio por mais 30 minutos, o que é suficiente para atingir a temperatura desejada e para a eliminação dos gases que ficaram adsorvidos no pó de silício e paredes do reator. Coloca-se a mistura de gelo e sal no frasco receptor e abre-se a água de refrigeração do condensador. Simultaneamente abre-se a válvula de cloro e fecha-se a de nitrogênio.

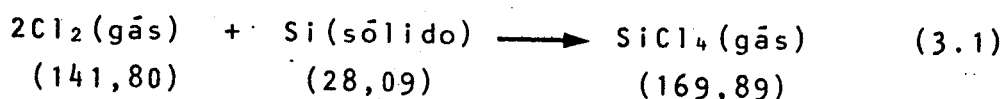
O produto obtido pela reação que então se segue apresenta-se com cor avermelhada. Após decantação a parte superior torna-se amarelo transparente devido provavelmente ao cloro dissolvido e a parte inferior com coloração marrom escuro.

Mediante extração da parte inferior com sílica gel e hidrolização, verifica-se a mudança da cor para amarelo avermelhado. Tal cor característica deve ser provavelmente devido ao Ferro, pois seu cloreto (FeCl_3) possui cor marrom escuro e seu cloreto hidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) possui cor amarelo avermelhado. Cloretos de outros materiais não possuem estas cores características, sendo na maioria brancos ou incolores.^{7}

3.4 - Modelamento do redutor

3.4.1 Introdução

A reação de cloração direta do silício pode ser representada por:



Observamos que a partícula sólida de silício diminui de tamanho durante a reação até o seu desaparecimento no final do processo sem a formação de resíduos. Podemos supor a ocorrência de três etapas em série na reação:

- a- Difusão do cloro da massa gasosa principal através do filme gasoso para a superfície do sólido. Vide fig. 8.
- b- Reação na superfície entre o cloro e o silício formando o tetracloreto.
- c- Difusão do tetracloreto da superfície do sólido através do filme para a massa gasosa principal.

O fluxo de massa por unidade de área (Q) através de uma superfície normal de área (S) é dado por:

$$Q = \frac{1}{S} \cdot \frac{dM}{dt} \quad (3.2)$$

onde, M : concentração molar, t : tempo.

Assim, o fluxo de cloro através da superfície do filme gasoso pode ser descrito por:

$$Q_g = \frac{1}{S} \cdot \frac{dM}{dt} = \frac{-D}{\Delta x} \cdot \{C_{\text{Cl}(g)} - C_{\text{Cl}(s)}\} \quad (3.3)$$

$$= kg \cdot \{C_{\text{Cl}(g)} - C_{\text{Cl}(s)}\} \quad (3.4)$$

onde, Q_g : fluxo de cloro através do filme,
 D : coeficiente de difusão,
 Δx : espessura do filme,
 kg : coeficiente de transporte de massa.

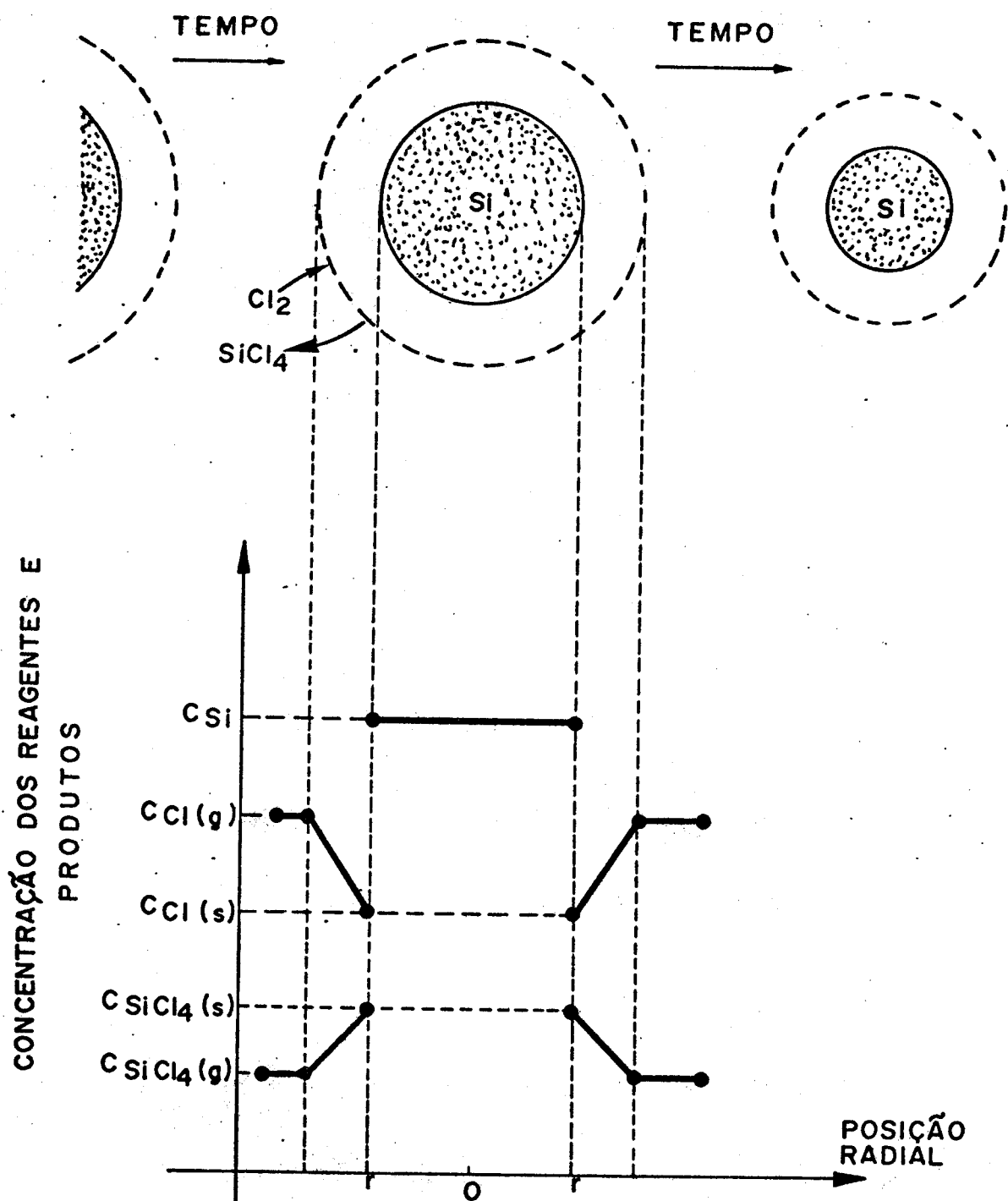


Figura 8. Representação da concentração de reagentes e produtos na reação (3.1) em função da posição radial e tempo.

C_{Si} : concentração de Silício

$C_{\text{Cl}}(\text{g})$: concentração de cloro na massa gasosa

$C_{\text{Cl}}(\text{s})$: concentração de cloro na superfície

$C_{\text{SiCl}_4}(\text{s})$: concentração de SiCl_4 na superfície

$C_{\text{SiCl}_4}(\text{g})$: concentração de SiCl_4 na massa gasosa.

A taxa de reação por unidade de superfície (Q_s) - pode ser expressa por:

$$Q_s = \frac{1}{S} \cdot \frac{dM}{dt} = -k_s \cdot C_{Cl(s)} \quad (3.5)$$

onde k_s é a constante de reação química por unidade de superfície.

No regime permanente devemos ter:

$$Q_g = Q_s \quad (3.6)$$

ou, de (3.4) e (3.5):

$$k_g \{C_{Cl(g)} - C_{Cl(s)}\} = k_s \cdot C_{Cl(s)} \quad (3.7)$$

$$\text{isto é: } C_{Cl(s)} = \frac{k_g}{k_g + k_s} \cdot C_{Cl(g)} \quad (3.8)$$

aplicando em (3.4) ou (3.5) temos:

$$tr = Q_g = Q_s = \frac{1}{S} \cdot \frac{dM}{dt} = \frac{-1}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_s}} \cdot C_{Cl(g)} = -\bar{k} \cdot C_{Cl(g)} \quad (3.9)$$

onde: tr : taxa de reação por unidade de superfície,
 $\bar{k}$: admitância equivalente da reação.

A equação (3.9) nos mostra que k_g^{-1} e k_s^{-1} são resistências em série no mecanismo da reação.

Vamos a seguir analisar o que ocorre com este modelamento quando uma das resistências é predominante.

3.4.2 Controle devido à taxa de reação química

A figura 9 ilustra os gradientes de concentração esperados quando a taxa de reação química é o fator de controle principal.

Baseado na estequiometria da reação ($dM_{Cl} = 2dM_{Si}$), podemos escrever que:

$$-\frac{1}{S} \cdot \frac{dM_{Si}}{dt} = -\frac{1}{2S} \cdot \frac{dM_{Cl}}{dt} = \frac{k_s}{2} \cdot C_{Cl(g)} \quad (3.10)$$

Escrevendo o primeiro termo de (3.10) em função - do raio (r) da partícula:

$$\frac{-1}{4\pi r^2} \cdot \gamma \cdot \frac{d\{\frac{4}{3}\pi r^3\}}{dt} = -\gamma \cdot \frac{dr}{dt} = \frac{k_s}{2} \cdot C_{Cl(g)} \quad (3.11)$$

sendo γ : densidade do silício.

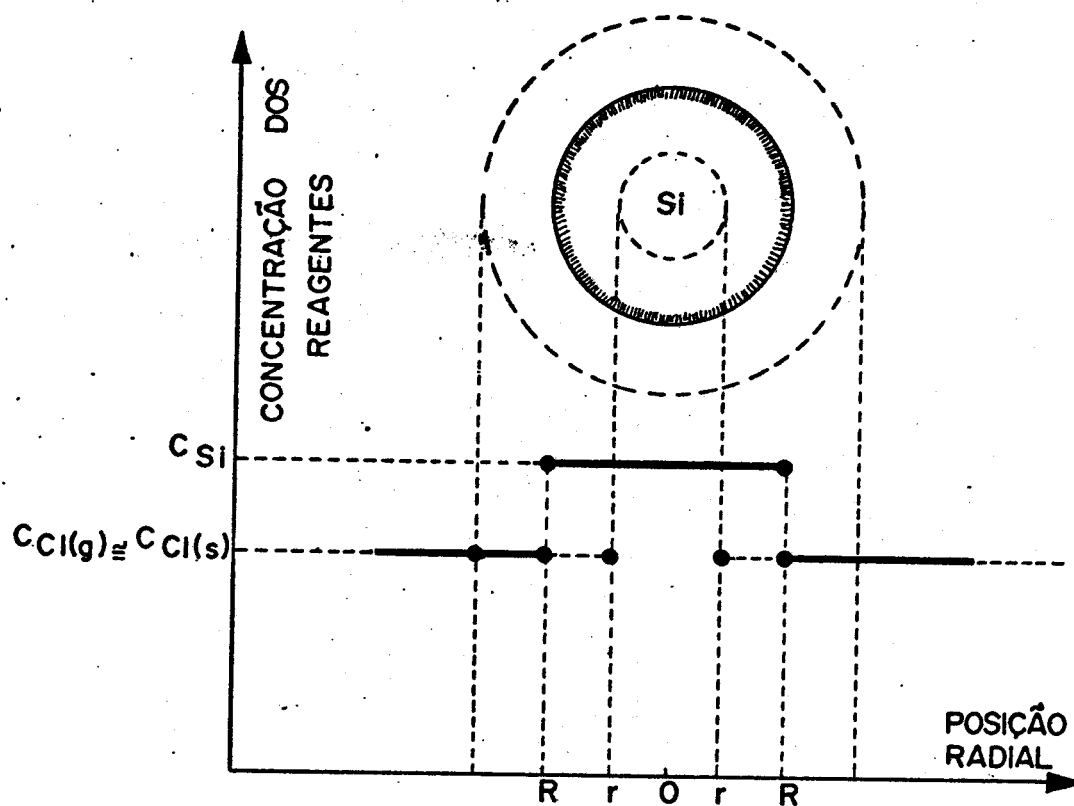


Figura 9. Representação da concentração de reagentes na reação (3.1) quando a taxa de reação química é o principal fator de controle. R : raio da partícula no instante inicial. r : raio da partícula para um instante t genérico.

Integrando a equação (3.11) de R a r :

$$-2\gamma \int_R^r dr = k_s C_{Cl(g)} \int_0^t dt$$

ou
$$t = \frac{2\gamma}{k_s C_{Cl(g)}} (R - r) \quad (3.13)$$

O tempo (τ) para a reação se completar pode ser calculado a partir de (3.13) impondo $r = 0$.

$$\tau = \frac{2\gamma R}{k_s C_{Cl(g)}} \quad (3.14)$$

3.4.3 - Controle devido à difusão dos reagentes no filme

Na figura 10 procuramos ilustrar geometricamente a situação em que a difusão através do filme é o principal fator de controle no mecanismo da reação.

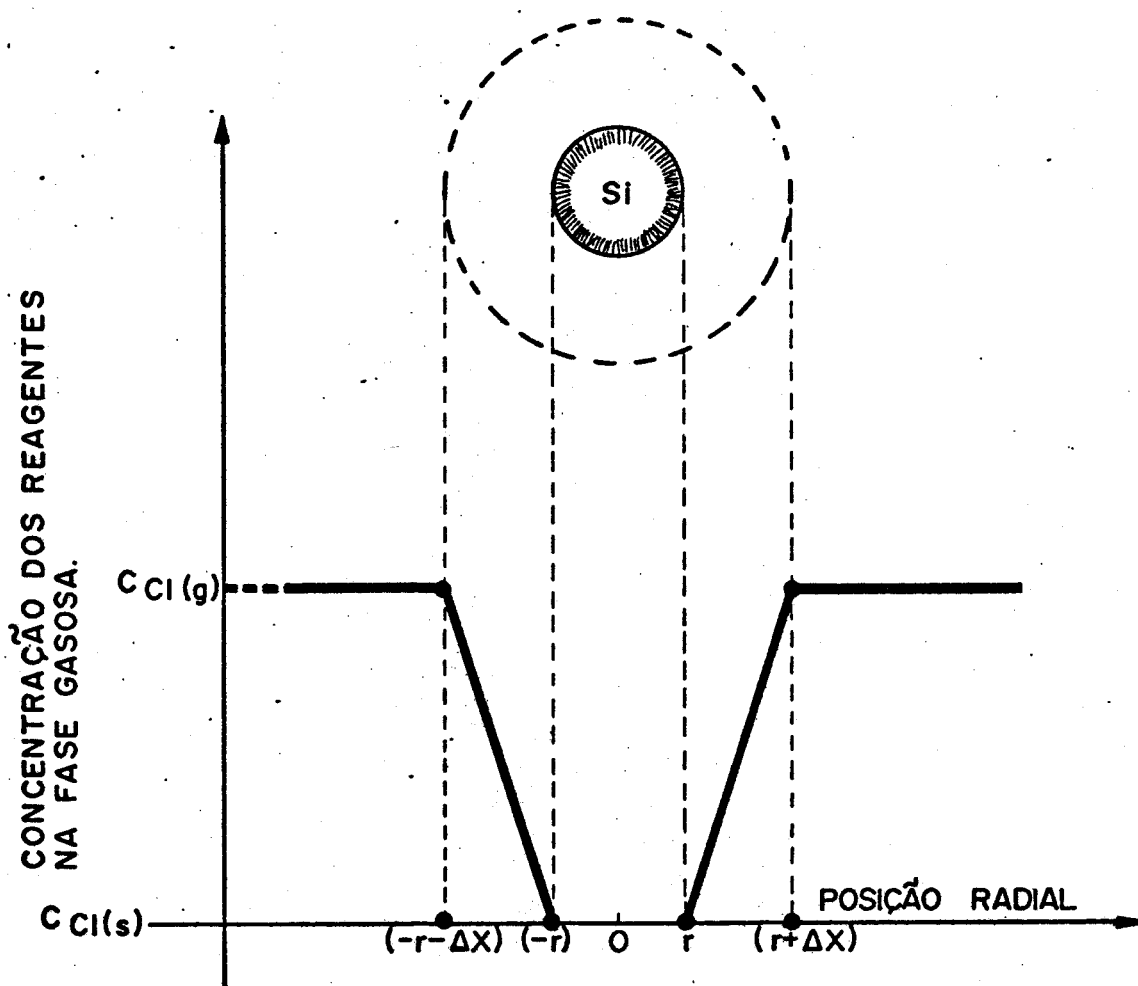


Figura 10. Representação do gradiente de concentração dos reagentes na fase gasosa quando a difusão é a resistência predominante.

Baseado na estequiometria, podemos escrever que:

$$\frac{-1}{4\pi r^2} \cdot \frac{dM_{Si}}{dt} = \frac{-1}{8\pi r^2} \cdot \frac{dM_{Cl}}{dt} = \frac{-k_g}{2} \cdot C_{Cl(g)} \quad (3.15)$$

Se k_g fosse uma função conhecida de r , poderíamos proceder a integração de (3.15) de modo similar ao que foi fei

to no parágrafo anterior.

O coeficiente de transferência de massa (kg) depende de vários fatores, como por exemplo, da velocidade relativa entre a partícula e o gás, do tamanho da partícula e das propriedades do fluido. A correlação entre estas variáveis é feita pela evidência experimental ou por equações adimensionais - semi-empíricas e particulares.

De modo geral pode-se dizer que a resistência do filme aumenta com a diminuição do tamanho da partícula, mas diminui com o aumento da velocidade do gás, sendo que o tamanho da partícula é a influência predominante.

É oportuno examinar uma reação já bem estudada com mecanismo similar àquela em que estamos interessados. Tal é o caso da reação gás-sólido irreversível:



A figura 11 nos mostra os resultados experimentais da taxa de combustão para partículas de carbono puro. Pode-se verificar que:

$$kg \sim 1/d \quad \text{para } T \text{ pequeno} \quad (3.17)$$

$$kg \sim (v/d)^{1/2} \quad \text{para } T \text{ grande} \quad (3.18)$$

sendo:

v : velocidade relativa entre o gás e a partícula,

d : diâmetro da partícula,

μ : viscosidade,

T : número de Reynolds $\equiv (v.d/\mu)$.

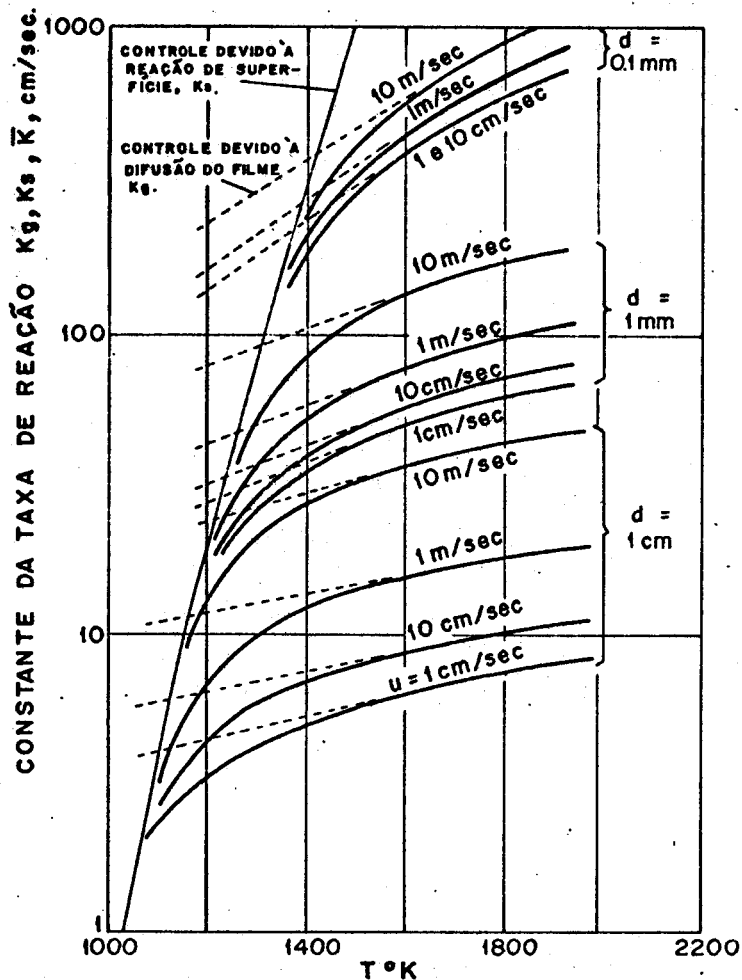


Figura 11. Taxa de combustão para partículas de carbono $\{s\}$.

3.4.4 Influência da Temperatura

Ainda com referência à figura 11 podemos verificar que quando o controle é feito pela reação química de superfície, a dependência com a temperatura é exponencial. Quando o controle é feito pela resistência de difusão no filme a reação é pouco sensível à temperatura mas depende do tamanho da partícula e da velocidade relativa entre sólido e gás.

3.4.5 Dados experimentais

Visando caracterizar o sistema de cloração foram realizadas algumas experiências cujos resultados numéricos encontram-se sumarizados nas Tabelas II e III. A quantidade estequiométrica de SiCl_4 foi calculada a partir da equação (3.1) tomando-se por base o consumo de silício. O rendimento também é referido ao silício visto que, em todas operações o cloro foi usado em excesso. A geometria do reator e carga são apresentados na figura 12.

Vamos a seguir tentar discutir as relações observadas entre a granulometria do silício, temperatura, o fluxo gasoso e o rendimento da reação.

Tabela II - Experiências de Cloração de Silício.

nº	Temperatura do forno (°C)	Vazão de cloro (l/min.)	Tempo de cloração (min)	Granulometria (mm)	Silício Empregado (g)	Silício Residual (g)
01	400±10	3,3±0,2	45±1	1,6-3,15	250±0,5	247,8±1
02	400±10	3,3±0,2	45±1	1,0-1,6	250±0,5	245,5±1
03	400±10	3,3±0,2	45±1	0,63-1,0	250±0,5	245,0±1
04	400±10	3,3±0,2	45±1	0,4-0,63	250±0,5	239,9±1
05	400±10	3,3±0,2	45±1	0,315-0,4	250±0,5	239,2±1
06	400±10	3,3±0,2	45±1	0,2-0,315	250±0,5	236,5±1
07	400±10	3,3±0,2	45±1	0,1-0,2	250±0,5	227,7±1
08	400±10	3,3±0,2	45±1	<0,1	250±0,5	198,8±1
09	300±10	3,3±0,2	45±1	0,1-0,2	250±0,5	244,5±1
10	350±10	3,3±0,2	45±1	0,1-0,2	250±0,5	241,6±1
11	450±10	3,3±0,2	45±1	0,1-0,2	250±0,5	210,2±1
12	400±10	1,1±0,2	45±1	0,1-0,2	250±0,5	242,5±1
13	400±10	1,7±0,2	45±1	0,1-0,2	250±0,5	232,8±1
14	400±10	2,5±0,2	45±1	0,1-0,2	250±0,5	227,0±1
15	400±10	4,0±0,2	45±1	0,1-0,2	250±0,5	228,3±1

Tabela III - Experiências de Cloração de Silício.

nº	Silício consumido (g)	Quantidade de tetracloreto(g)		Rendimento (%)
		bruto	estequiométrico	
01	2,2±1,5	1,0±1,0	13±9	0-50
02	4,5±1,5	5,6±1,0	27±9	13-37
03	5,0±1,5	7,3±1,0	30±9	16-40
04	10,1±1,5	18,1±1,0	61±9	24-37
05	10,8±1,5	33,2±1,0	65±9	44-61
06	13,5±1,5	49,4±1,0	82±9	53-69
07	22,3±1,5	87,1±1,0	135±9	60-70
08	51,2±1,5	232,9±1,0	310±9	73-77
09	5,5±1,5	7,8±1,0	33±9	16-32
10	8,4±1,5	27,1±1,0	51±9	44-65
11	39,8±1,5	103,7±1,0	24±9	41-45
12	7,5±1,5	15,3±1,0	45±9	26-43
13	17,2±1,5	60,2±1,0	104±9	52-64
14	23,0±1,5	84,1±1,0	139±9	56-65
15	21,7±1,5	63,9±1,0	131±9	46-53

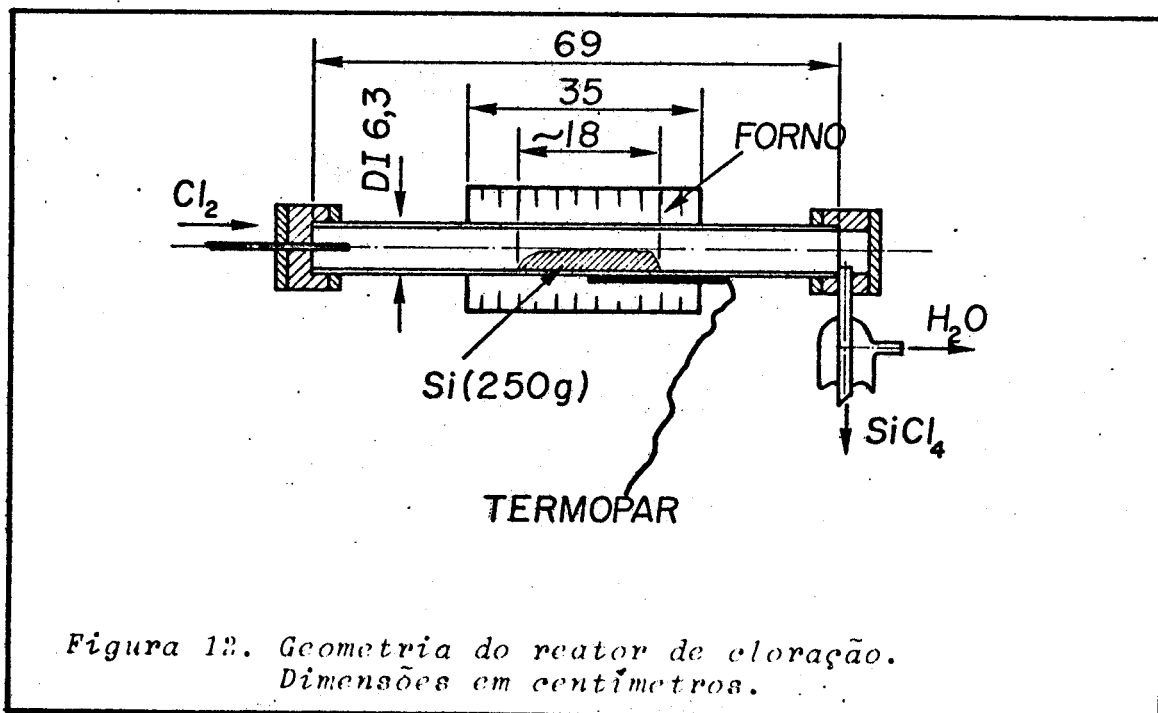


Figura 12. Geometria do reator de cloração.
Dimensões em centímetros.

3.4.6 Influência da Granulometria

Nas experiências de números 1 à 8 variou-se a granulometria do silício empregado e mediu-se após um intervalo de tempo constante a quantidade de silício residual e, deste modo, indiretamente o consumo de silício. Os demais parâmetros apresentados na Tabela II foram mantidos constantes.

Verifica-se a partir da figura 13 que o consumo de silício é proporcional ao inverso do tamanho da partícula. A taxa de reação (tr) é proporcional a quantidade de silício consumida por unidade de área. No reator em consideração as paredes da câmara são muito maiores que o diâmetro (d) das partículas. Considerando um modelo de esferas de diâmetros d, a área total deve variar proporcionalmente a d^2/d^3 ou $1/d$. Nestas condições podemos afirmar que a taxa de reação é praticamente independente da granulometria. O mesmo não ocorre com o rendimento, pois como ilustrado na figura 14, esta aumenta com a diminuição do grão.

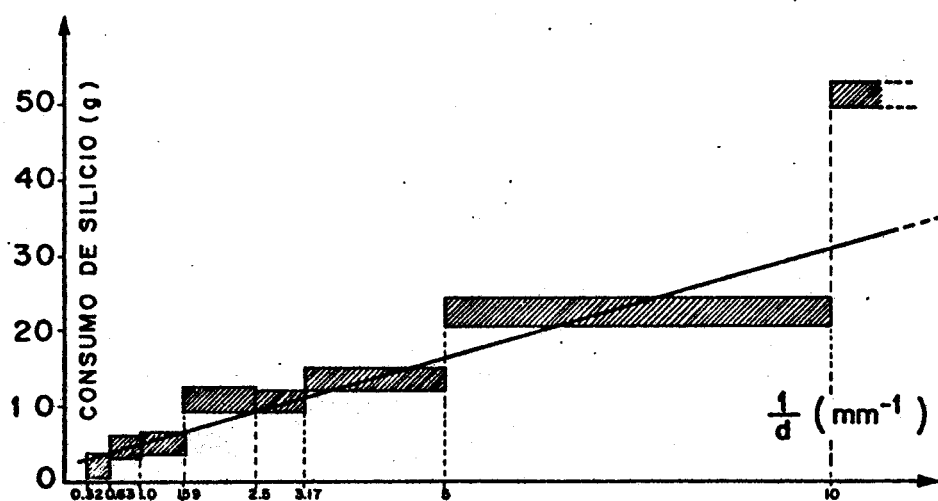


Figura 13. Consumo de silício em função do inverso da granulometria. Tempo de cloração : 45 min., temperatura : 400°C, vazão de cloro : 3,3 litros/min.

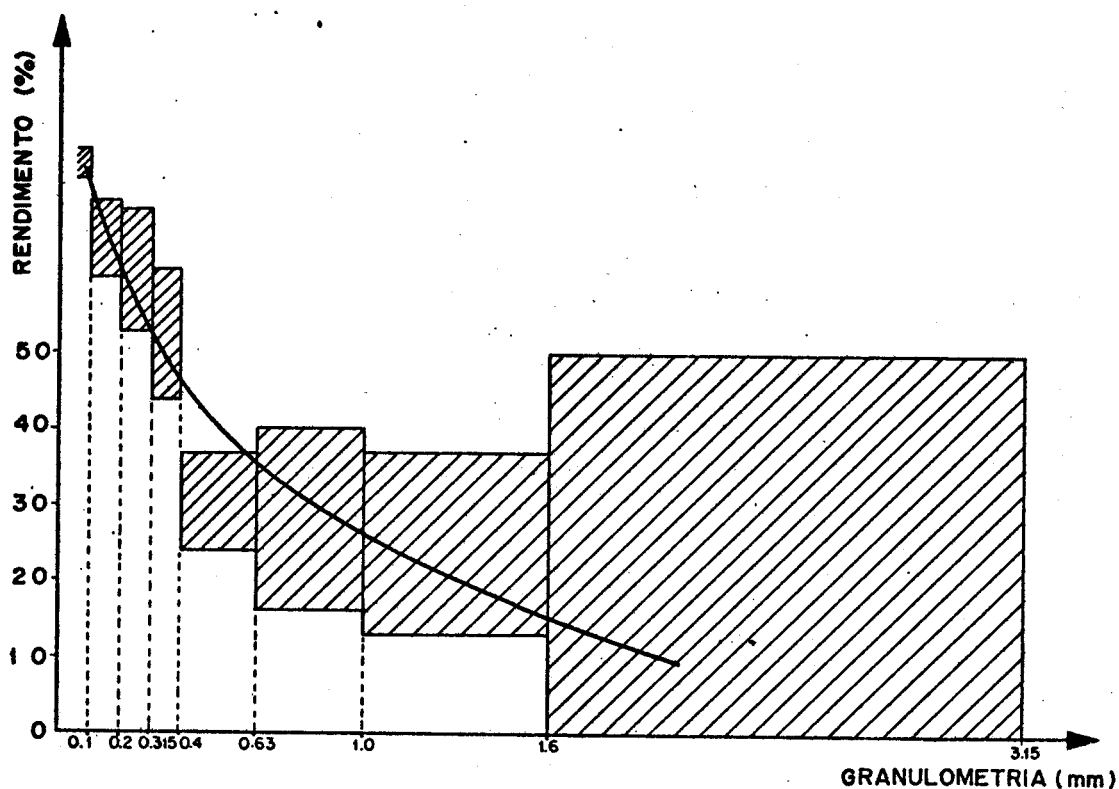
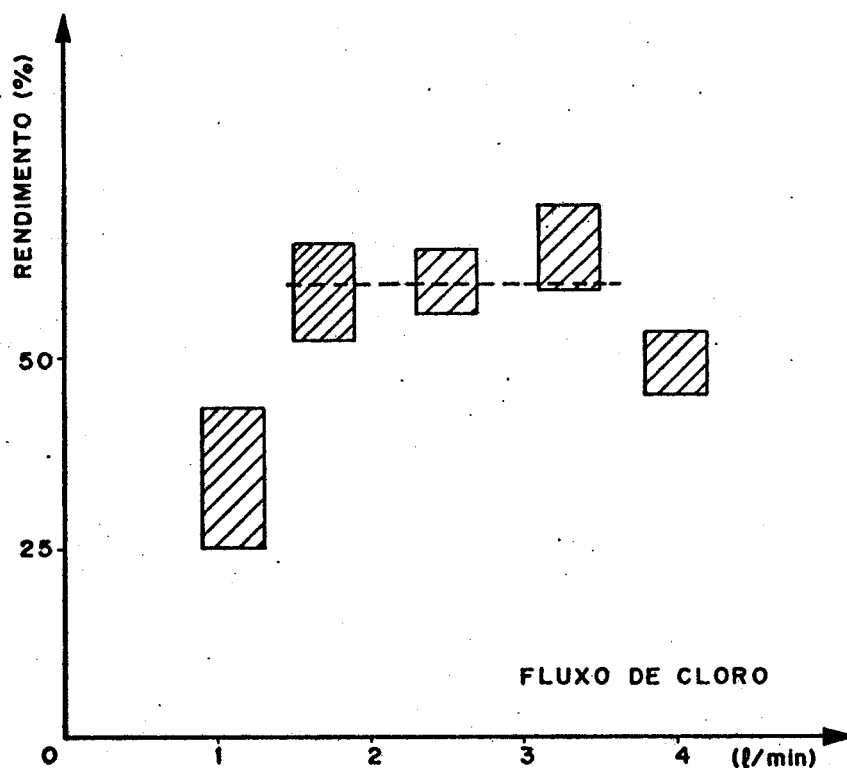
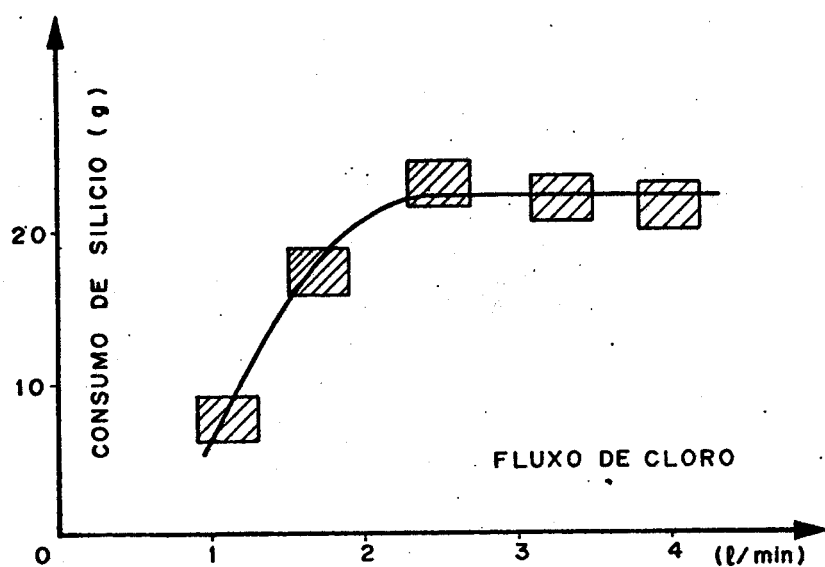


Figura 14. Rendimento da reação de cloração de silício em função da granulometria. Tempo de cloração : 45 min., temperatura : 400°C, vazão de cloro : 3,3 litros/min.

3.4.7 Influência da vazão de cloro

Nas experiências 7, 12, 13, 14 e 15, variou-se a vazão de cloro mantendo-se constantes a granulometria (0,1-0,2 mm), temperatura ($400 \pm 10^\circ\text{C}$) e tempo de reação (45 ± 1) min. Como nos mostra a figura 15, o consumo de silício é praticamente independente da vazão para vazões maiores que 2,5 l/min. Provavelmente acima desta vazão o controle é feito principalmente pela taxa de reação química, enquanto que para vazões menores o controle é feito pela difusão ou por razões aerodinâmicas visto, que, o fluxo pode aumentar sobre a superfície do pó mas ser limitado nos interstícios do mesmo.

O rendimento da reação em função da vazão é apresentado na figura 16. Observa-se um patamar entre 1,5 e 3,5 litros/min.

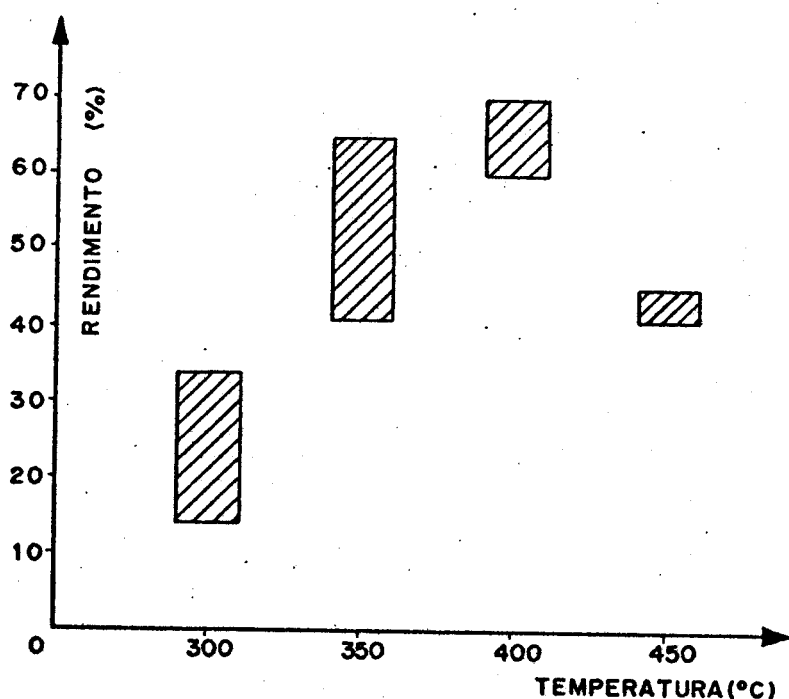
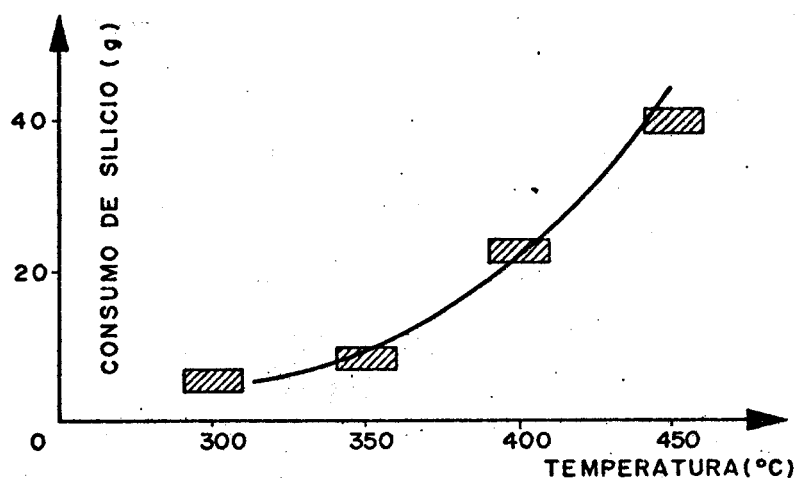


Figuras 15 e 16. Consumo de silício e rendimento da reação de cloração em função da vazão de cloro. Granulometria (0,1-0,2mm), tempo de reação (45min), temperatura - (400°C).

3.4.8. Influência da temperatura

Os gráficos 17 e 18 apresentam os resultados das experiências números 7,9,10 e 11, onde se variou a temperatura de cloração mantendo-se constantes a granulometria - (0,1-0,2mm), vazão de cloro ($3,3 \pm 0,2$ litros/min) e tempo de reação (45 ± 1 min).

Verifica-se uma dependência não linear do consumo de silício com a temperatura.



Figuras 17 e 18. Consumo de silício e rendimento da reação de cloração em função da temperatura.

3.4.9 Conclusões

As análises parciais dos parágrafos anteriores nos permitem concluir que, se o fluxo de cloro for superior a 2,5 litros por minuto, dentro da gama dos parâmetros estudados, a reação é controlada principalmente pela taxa de reação química.

Podemos inferir dos resultados que, utilizando-se granulometria menor que 0,1 mm, fluxo de gás entre 2,5 e 3,5 litros/min., e temperatura entre 350-400°C, o rendimento mínimo é da ordem de 60%, com produção da ordem de 300 gramas ou 200 ml de tetracloreto de silício por hora.

Como a câmara permite um carregamento de 0,5 kg deixando ainda metade da secção superior livre para a passagem de gases, o reator permite a produção de aproximadamente 2 kg ou 1,2 litros de tetracloreto por operação.

3.5 Bibliografia

- (1) E.A.V. Ebsworth, Volatile Silicon Compounds, MacMillan, N.Y., U.S.A. 1963.
- (2) G.Brauer, Química Inorgânica Preparativa, Editorial Reverté S.A. Barcelona, Espanã, 1958.
- (3) G.G.Shlessinguer, Inorganic Laboratory Preparations, - Chemical Publishing Company Inc. U.S.A., 1960.
- (4) J.R.Partington, Química Geral e Inorgânica, Editora - Dossat S.A. Plaza Santa Ana, 9, Madrid, Espanã.
- (5) E.G.Rochow, The Chemistry of Silicon, Pergamon Press, Great Britain, 1975.
- (6) R.M.Burger and R.P.Donovan, Fundamentals of Silicon Integrated Device Technology. Vol.I., Prentice Hall, N. Jersey. U.S.A., 1967.
- (7) R.H.Perry and C.H.Hilton, Chemical Engineer's Handbook, Table 3.1, Physical Properties of the Elements and - Inorganic Compounds, McGraw-Hill-Kogaskusha Ltd., Tokio, Japan, 1973.
- (8) O.Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, Wiley Inter^unational Edition, U.S.A., 1962.

4 - PURIFICAÇÃO DO TETRACLORETO DE SILÍCIO

4.1 Introdução

Vamos, a seguir fazer uma breve resenha das informações que nos vieram através da literatura sobre os processos conhecidos de purificação do tetracloreto de silício. Em seguida, descrevemos o método empregado e as análises efetuadas.

4.2 Destilação

O SiCl_4 produzido a partir da cloração direta do silício metalúrgico possui como principais impurezas os cloretos metálicos (Fe, Al, Mg, etc.) e cloretos superiores de silício (Si_2Cl_6 , Si_3Cl_8 , ... etc.). Estes últimos não apresentam muita dificuldade de separação pois possuem características físicas muito diferentes e não influem negativamente na redução final do SiCl_4 . Os cloretos metálicos também podem ser eliminados em uma destilação cuidadosa. O Boro e o Fósforo formam os cloretos de maior dificuldade de separação, pois possuem pontos de ebulição bem próximos ao do SiCl_4 . A figura 19 mostra a comparação entre a pressão de vapor destes cloretos versus temperatura.

A destilação pode ser mais eficiente com a adição de aditivos de modo a formar compostos complexos de baixa pressão de vapor. Franz A. Pohl e outros^{2}, conseguiram a remoção de cloretos de Boro por destilação.

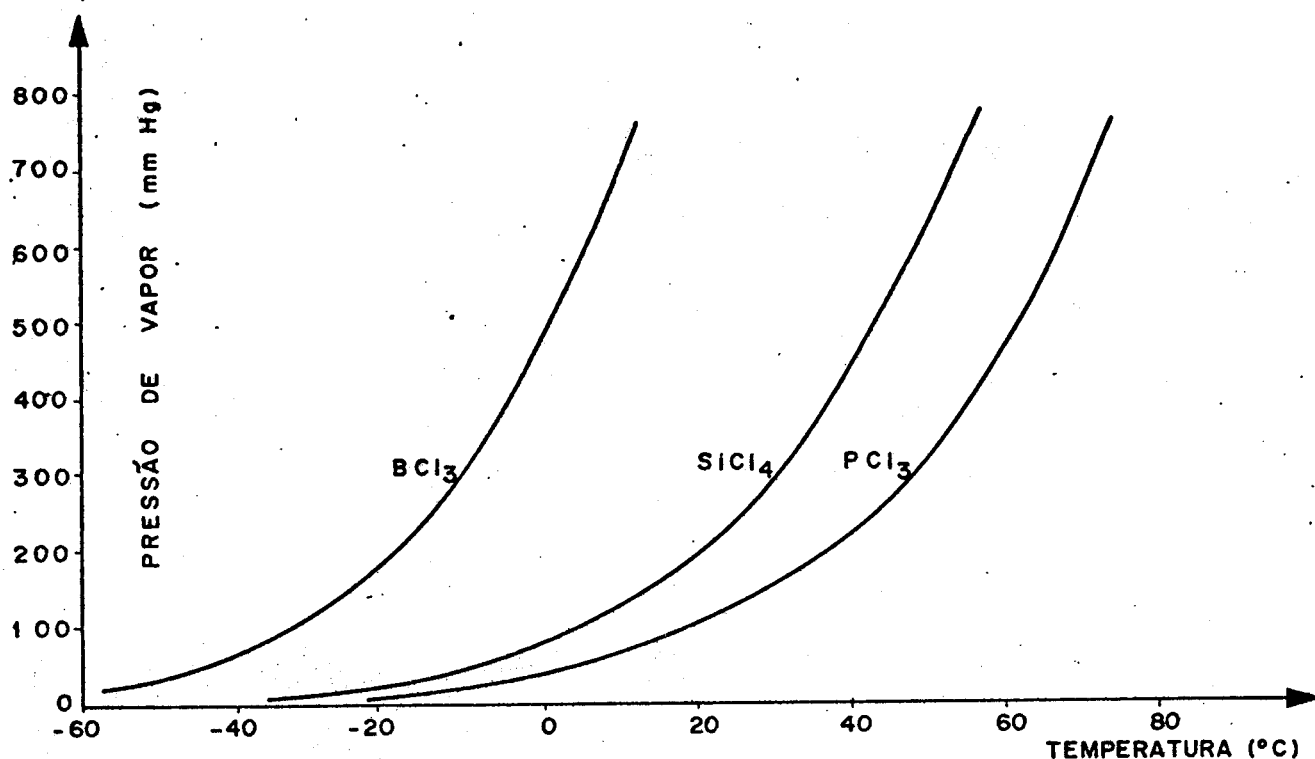


Figura 19. Comparação da pressão de vapor versus temperatura entre o SiCl_4 , BCl_3 e PCl_3 ^{15}.

excesso de vários compostos orgânicos como por exemplo, aldeídos, cetonas, éteres cíclicos, nitrohidrocarbonetos e tiofenois. O tetracloreto após destilação apresentou uma concentração de 10^{-9} partes por peso de Boro. M.Nakagawa^{3} utilizou AcNPh_2 , conseguindo efetuar a recuperação de 100% do BCl_3 adicionado ao SiCl_4 no nível de 1 ppm e 1 ppb.

Ya.D. Zel'venskii e outros^{4} estudaram a separação do PCl_3 do SiCl_4 com uma coluna de destilação entre 300-760 mmHg, empregando-se P^{32} para controle e concentração inicial de PCl_3 entre 0,001 e 0,205 % em peso. Verificaram que a volatilidade relativa (α) se mostrou independente da concentração de PCl_3 e não foi afetada pela presença de até 0,324% em peso de trifenilclorometano. Verificou-se também que a destilação efetuada em pressão reduzida não apresenta vantagens significativas em relação a efetuada em pressão nor

B.D. Stepin^{5} conseguiu produzir SiCl_4 com 10^{-7} % de FeCl_3 por destilação simples, partindo de uma amostra com 10^{-5} % em peso de FeCl_3 e utilizando o Fe^{59} como indicador. T.I. Sivoshinokaya e outros^{6}, estudaram os equilíbrios de fase entre SiCl_4 -cloreto de Fe^{III} , SiCl_4 - PCl_3 e concluíram que a destilação é eficiente na remoção de impurezas polares como o FeCl_3 e similares.

4.3 Extração

É um método pouco empregado na purificação do SiCl_4 pois seus resultados são pouco eficientes.

V.N. Chernyaev e outros^{7}, estudaram a extração das impurezas com H_2SO_4 , SbCl_3 e posterior destilação. Os únicos resultados razoáveis foram obtidos com SbCl_3 , sendo que após a retificação Fe, Al, Ti, Cu e Ca foram removidos.

4.4 Adsorção

H.C. Theurer^{8,9} estudou a eficiência de vários adsorventes na fase líquida utilizando-se de padrões de SiCl_4 com quantidades conhecidas de BCl_3 e PCl_3 para calibração. A ativação dos adsorventes foi feita por aquecimento a 270°C durante 16 horas. A coluna empregada tinha 10" de comprimento por 0,4" de diâmetro. Em cada análise utilizou-se 300 ml de SiCl_4 com 1% de PCl_3 e 1% de BCl_3 (normalmente após a destilação a quantidade destes cloretos no SiCl_4 é bem menor que 1%). Depois de 1 hora de contacto entre o líquido e a coluna fizeram-se dois drenos de 10 e ~ 12 ml respectivamente ($\sim 0,8$ ml/min). Os resultados são sumarizados na Tabela IV.

Em outra experiência, sumarizada na Tabela V, 5 cm de vários adsorventes sólidos foram colocados em 20 ml de SiCl_4 com 1% de BCl_3 e PCl_3 , sendo retirados por filtração após 1 hora.

Tabela IV - Comparação de adsorventes na purificação do SiCl_4 contendo 1% de BCl_3 e 1% de PCl_3 ^{8}				
Adsorventes	1º dreno (10ml)		2º dreno (~12ml)	
	% BCl_3	% PCl_3	% BCl_3	% PCl_3
Sílica gel (6-16 mesh)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Alumina ativada (8-14 mesh)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Carvão ativado	<0,01	0,1	0,1	0,1
Molecular Sieves Silicato de Cálcio e Alumínio, esferas de 1/16")	1,0	<0,01	1,0	1,0

Tabela V - Comparação de adsorventes na purificação do SiCl_4 ^{8}			
Adsorventes	Ativação	% BCl_3	% PCl_3
Sílica-gel (6-14 mesh)	270°C-18h	0,01	<0,01
Sílica-gel (6-14 mesh)	1000°C-18h	1	1
Sílica-gel do próprio SiCl_4	270°C-18h	<0,01	<0,01
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (pó)	120°C- 4h	<0,01	<0,01
MgO (anidro)	120°C-18h	1	1
CaO	270°C-30h	1	1
CaCO_3	270°C-30h	1	1
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ gel	270°C- 4h	<0,01	<0,01
TiO_2 gel	270°C-18h	<0,01	<0,01
Terra de Fullers	120°C-18h	<0,01	<0,01
Cellite nº545	120°C-18h	0,1	0,1
Decalso (gel de silicato de Al)	120°C-18h	0,1	0,1

Podemos observar que os óxidos hidrosos e silicatos são efetivos na forma de gel para absorção do BCl_3 e PCl_3 no SiCl_4 . A desidratação de vários destes óxidos destrói sua eficiência de adsorção o que sugere que a quimisorção é pelo menos parte do mecanismo de purificação.

H.C. Theuerer verificou também que este processo de purificação é eficiente para a remoção de cloretos metálicos. Ya.D. Zel'venskii e outros^[10] verificaram com o uso de traçadores radiativos que é possível a regeneração da sílica gel mediante lavagem com HCl de alta pureza.

4.5 Método empregado

4.5.1 Descrição do sistema

O equipamento de purificação ilustrado na figura 20 consiste basicamente de um balão de destilação (24) com capacidade de 3 litros, manta aquecedora (25) e sistema de controle eletrônico da temperatura (apêndice 3), coluna de refluxo (27) (comprimento=50mm, diâmetro=15mm) com constrição na parte inferior para empacotamento e camisa de água para controle de temperatura, termômetro de mercúrio (29), condensador (30) e frasco receptor (capac. 2 litros), com refrigeração (33), coletor de amostra (35), funil (22) para introdução do material, entrada de nitrogênio para purga (26), mangueira (36) e tubo de exaustão. Toda vidraria é de Pyrex com válvulas de teflon e conexões por juntas cônicas de vidro esmerilhado 24/40.

4.5.2 Operação

Praticamente o processo consiste de duas destilações e hidrólise parcial com adsorção em sílica-gel. Partindo-se de 400ml de tetracloreto bruto é realizada a primeira destilação com taxa de refluxo de 5:1 e temperatura no topo da coluna igual a 54,5°C (pressão atmosférica=710mmHg). Coletam-se 250 ml e abandona-se os resíduos. Após limpeza do balão o destilado foi novamente introduzido neste mas agora através de um funil contendo $\sim 3\text{cm}^3$ de sílica-gel (60-200mesh), empacotada com 5ml de água deionizada (18 M Ω) e lã de quartzo na parte inferior.

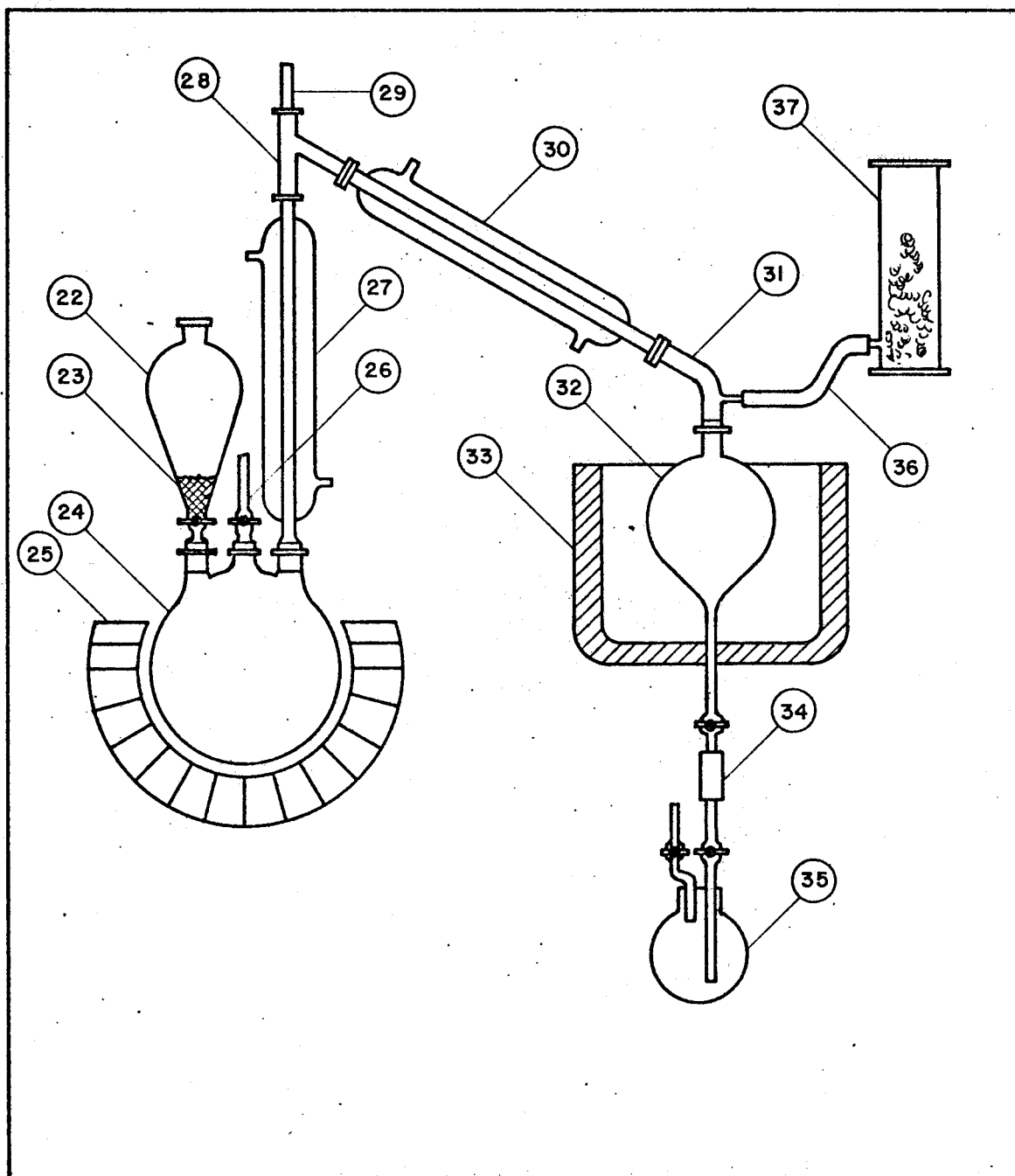
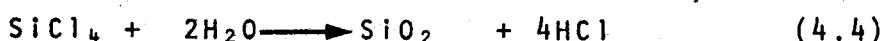
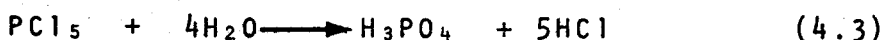
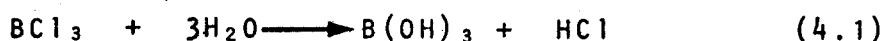


Figura 20. Sistema de purificação do tetracloreto de silício.

O propósito da hidrolização parcial do tetracloreto de silício deve-se ao fato de tentarmos aumentar a eficiência da purificação mediante hidrolização do BCl_3 , PCl_3 , e PCl_5 segundo as reações espontâneas (4.1), (4.2) e (4.3), - bem como a formação de sílica gel ativa segundo (4.4) e melhor compactação da coluna.



Após escoamento à taxa de ~ 33 gotas por minuto, procede-se à nova destilação, desta vez com refluxo "total" à temperatura de $20,0^\circ\text{C}$ para eliminação dos componentes mais voláteis como por exemplo o BCl_3 , HCl e Cl_2 . Depois de 3 horas diminui-se o refluxo para 10:1 e destila-se com o tôpo da coluna em $54,5^\circ\text{C}$ até a obtenção de ~ 150 ml no receptor.

4.5.3 Identificação da amostra

4.5.3.1 Absorção no infravermelho

A figura 21 mostra o espectro infravermelho em fase gasosa do material obtido em um espectrômetro tipo Perkin-Elmer, modelo 180, utilizando-se célula com janelas de NaCl e 10 cm de caminho óptico. Conseguem-se identificar os seguintes picos referentes ao tetracloreto de silício^{11}: $621, 647, 765, 838, 1044, 1064, 1232 \text{ cm}^{-1}$. Nota-se - também, entre 2620 e 3080 cm^{-1} a presença do conjunto de picos correspondente ao HCl .

O PCl_3 que possui raias em $1415, 1368, 1345 \text{ cm}^{-1}$ {10} não pode ser observado. Idem em relação ao BCl_3 que possui raias em $714, 845, 958, 996, 1206, 1387, 1429, 1912$ e 1995 cm^{-1} {12}.

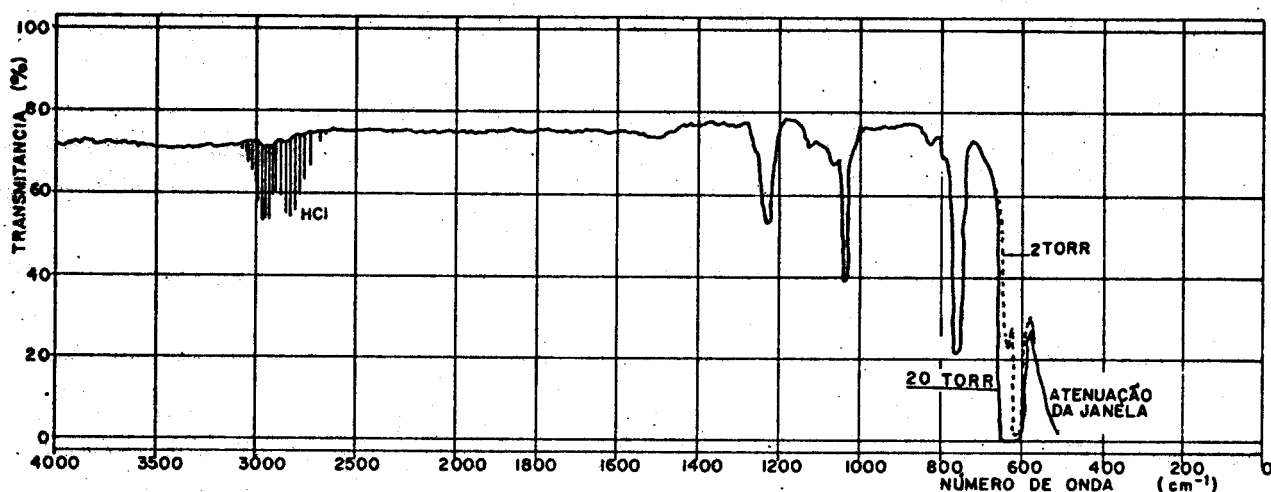


Figura 21. Espectro de absorção de infravermelho do tetracloreto de silício.

4.5.3.2 Espectro de massa

O espectro de massa da amostra foi obtido mediante a utilização do espectrômetro quadrupolar modelo (FINNIGAN 1015C) à pressão de vapor de $4 \cdot 10^{-7}$ Torr e sensibilidade de detecção de 10^6 g/s. No apêndice 2 apresentamos uma breve introdução sobre a teoria de espectrometria de massa. O espectro ilustrado na figura 22 tem para melhor identificação dos picos localizados em posições de $(m/q) > 40$ seus valores de abundância relativa multiplicados por 20. A Tabela VI fornece as possíveis espécies observadas em função de (m/q) . Nota-se a presença possível de N_2 , CO , CO_2 , O_2 , Ar . Estes gases podem ser residuais do equipamento ou provir da amostra. A contaminação com HCl também é confirmada. Não se observa a presença de compostos de Boro ou Fósforo. Na Tabela VI são apresentados também os valores numéricos da abundância relativa observada bem como valores calculados a partir da distribuição isotópica natural do Silício e Cloro.

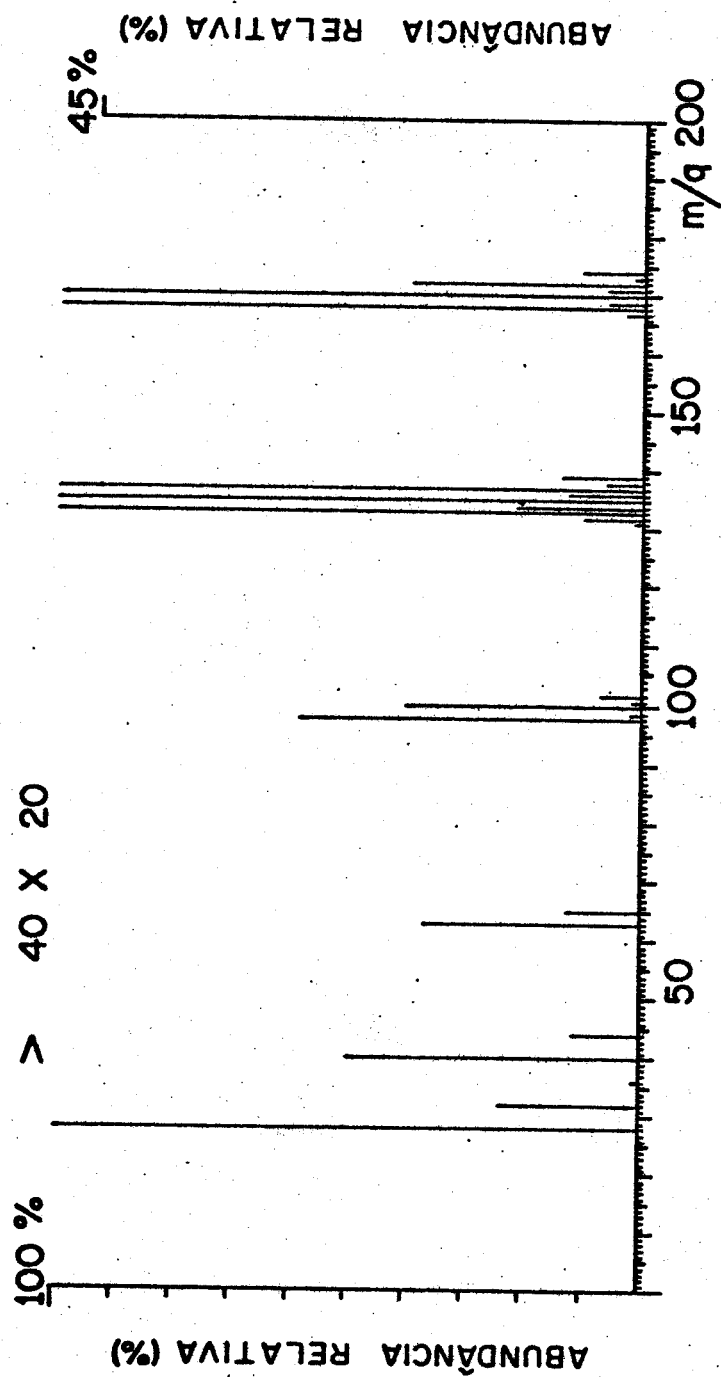


Figura 22. Espectro de massa do tetracloreto de silício.

Tabela VI - Identificação da amostra de tetracloreto de silício por espectroscopia de massa.

m/q	espécie	abundância relativa observada.	abundância relativa calculada e normalizada por grupo.
28	N ₂ , CO, Si		
32	O ₂		
36	HCl		
40	Ar		
44	CO ₂		
63	Si ²⁸ Cl ³⁵	100,00	100,00
65	Si ²⁸ Cl ³⁷	34,35	35,93
98	Si ²⁸ Cl ₂ ³⁵	100,00	100,00
99	Si ²⁹ Cl ₂ ³⁵	2,07	5,07
100	Si ²⁸ Cl ³⁵ Cl ³⁷	67,62	68,56
101	Si ²⁹ Cl ³⁵ Cl ³⁷	1,99	3,31
102	Si ²⁸ Cl ₂ ³⁷	12,46	12,50
133	Si ²⁸ Cl ₃ ³⁵	98,95	98,83
134	Si ²⁹ Cl ₃ ³⁵	4,89	5,01
135	Si ²⁸ Cl ₂ ³⁵ Cl ³⁷	81,23	100,00
136	Si ²⁹ Cl ₂ ³⁵ Cl ³⁷	2,50	4,91
137	Si ²⁸ Cl ³⁵ Cl ₂ ³⁷	24,20	34,76
138	Si ²⁹ Cl ³⁵ Cl ₂ ³⁷	0,47	1,60
139	Si ²⁸ Cl ₃ ³⁷	3,80	4,48
168	Si ²⁸ Cl ₄ ³⁵	91,32	74,73
169	Si ²⁹ Cl ₄ ³⁵	3,82	3,79
170	Si ²⁸ Cl ₃ ³⁵ Cl ³⁷	89,86	100,00
171	Si ²⁹ Cl ₃ ³⁵ Cl ³⁷	2,38	4,85
172	Si ²⁸ Cl ₂ ³⁵ Cl ₂ ³⁵	44,07	50,95
172	Si ²⁹ Cl ₂ ³⁵ Cl ₂ ³⁵	0,30	2,42
174	Si ²⁸ Cl ³⁵ Cl ₃ ³⁷	11,24	11,96
176	Si ²⁸ Cl ₄ ³⁷	1,85	1,19

4.6. Conclusões

A análise de absorção no infravermelho com relação sinal/ruído = 100 e pressão de aprox. 20 Torr mostra que a amostra de tetracloreto de silício não apresenta concentrações de BCl_3 e PCl_3 mensuráveis. A presença do HCl não degrada as qualidades do silício produzido a partir do SiCl_4 , visto que ele é também um produto da reação final.

A análise do espectro de massa permite confirmar a identificação da amostra e possíveis contaminações de HCl , CO , CO_2 , N_2 e Ar . Torna-se difícil uma análise quantitativa por este método por não se terem padrões de comparação. O equipamento foi utilizado em sua máxima sensibilidade (10^6 g/s) e nada se observou em posições de (m/q) correspondentes ao BCl_3 e PCl_3 .

4.7 Bibliografia

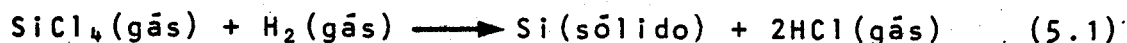
- (1) Albert Mark, Single Crystal Silicon Overgrowths, J. Electrochemical Society Vol 108 n°9, U.S.A., December, 1962.
- (2) Franz A. Pohl et al; Process for producing purified chlorinated silanes. U.S.Patent 312648(CI 23-14), March, 1964.
- (3) M. Nakagawa, Purification of SiCl_4 from B traces with NNdifenilacetamida (Govt. Chem. Ind. Res. Ind. Tokio) Bull. Chem. Soc. Japan 37 (3) 314-16, 1964.
- (4) Ya.D.Zel'venskii et al, Purification of SiCl_4 from PCl_3 impurity. Khim. Prom. 347-52- USSR, 1962.
- (5) B.D.Stepin, Thermodynamics of highly dilute non electrolyte solutions; Khim. Reaktiv. Osobo, Khim. Veshch, Moscow (USSR) Teor. Eksp. Khim. 1968,4 (1) 102-6.
- (6) T.I.Sivoshinokaya et al; Phase equilibrium of SiCl_4 - Fe^{III} , SiCl_4 - PCl_3 in the zone of low concentration of second component. Zh.Fiz.Khim. 42 (1) 54-5 USSR, 1968.
- (7) V.N.Chernyaev et al; Extractive Purification of SiCl_4 ; Zh. Prikl. Khim, (35) 2161-5, USSR, 1962.
- (8) H.C.Theurer; Purification of SiCl_4 by Adsorption Techniques, J. Electrochemical Soc.Vol 107, n° 1, Jan. U.S.A., 1960.
- (9) H.C.Theurer; U.S.Patent 3.071.444, January 1, U.S.A., 1963.
- (10) Ya.D.Zel'venskii et al; Adsorption in the microconcentration area in relation to the problem of obtaining highly pure materials; Metody Poluch. Anal. Veshehshv Osoboi Chist., Tr. Vses, Konf. 1968 (Pub 1970) 97-105. Edited by Devyatykh, G.G."Nauka" Moscow, USSR, 1968.

- (11) A.Lee Smith; The Infrared Spectra of the Methylchlorosilanes, Journal of Chemical Physics, vol 21, nº 11 November 1953.
- (12) A.Anderson, N.Lassettre and M.Yost; Journal of Chemical Physics 4- 703 - 1936.
- (13) Berthelot et Longuinine; Anna. Chim. Phys. (5) 6-305, 1875.
- (14) Paul Pascal, Nouveau Traite de Chimie Minérale. Tome X, Masson et Cie Editeurs, Paris, 1956.
- (15) R.H.Perry, C.H.Hilton, Chemical Engineer's Handbook, Table 3.6 Vapor Pressure of Inorganic Compunds, McGraw-Hill Kogakusha Ltd., Tokio, Japan, 1973
- (16) F.B.T. Pessine, Comunicação pessoal, Instituto de Química UNICAMP - 1978.

5. Análise de características elétricas do Silício produzido a partir do tetracloreto de silício,

5.1 Introdução

A equação mais provável da redução do silício tem a seguinte forma:



Em determinadas condições consegue-se a deposição cristalina sobre cristais de silício ou safira. Tal processo denomina-se crescimento epitaxial.

Foram realizadas algumas deposições epitaxiais de silício no Laboratório de Microeletrônica da EPUSP mediante a utilização de tetracloreto de silício produzido em nosso laboratório segundo os métodos indicados nos parágrafos anteriores. Para comparação foram repetidos os processos anteriormente realizados com tetracloreto de silício importado da PHOENIX MATERIALS Co. (U.S.A.). Este produto tem as seguintes especificações:

- quantidade de impurezas | tipo N < 1,0 ppb,
| tipo P < 0,3 ppb.

O reator utilizado é constituído de uma câmara de quartzo com aquecimento dos substratos por radio-frequência. As seguintes condições de crescimento foram obedecidas:

- temperatura do susceptor (grafite): 1160°C
- temperatura das lâminas : 1120°C
- tempo de crescimento : 10 min.
- fluxo de Hidrogênio : 30 litros/min.
- fluxo de SiCl_4 : 0,33 litros/min.

As características das lâminas de silício utilizadas como substrato foram as seguintes:

- lâmina N1 : tipo N, $\rho < 0,01 \Omega \cdot \text{cm}$, orientação $\langle 111 \rangle$
- lâmina N2 : tipo N, $\rho = 0,015 \Omega \cdot \text{cm}$, orientação $\langle 111 \rangle$
- lâmina P : tipo P, $8 > \rho > 4 \Omega \cdot \text{cm}$; orientação $\langle 111 \rangle$

Após crescimento verificou-se por medida de reflectância com infravermelho as seguintes profundidades de junção ($\bar{x}$):

- tetracloreto Phoenix - lâmina N1, $\bar{x} = 7,8 \mu\text{m}$
- " " " " - lâmina N2, $\bar{x} = 9,8 \mu\text{m}$
- tetracloreto LED - lâmina N1, $\bar{x} = 13,6 \mu\text{m}$
- " " " " - lâmina N2, $\bar{x} = 13,6 \mu\text{m}$

O silício depositado apresentou-se nos dois casos como tipo P, visto formar junção tipo P-N sobre as lâminas tipo N e junções tipo PP^+ sobre as lâminas tipo P^+ .

5.2. Avaliação da quantidade de impurezas através da medida de resistividade

5.2.1 Introdução

A resistividade de um semicondutor é dada por:

$$\rho = \frac{1}{q(\mu_n \cdot n + \mu_p \cdot p)} \quad (5.2)$$

onde:

q : carga do elétron,

n e μ_n : número e mobilidade dos elétrons,

p e μ_p : número e mobilidade das lacunas.

Se não existirem impurezas no silício, a geração térmica de elétrons e lacunas é igual e o produto ($n \cdot p$) é expresso por:

$$n \cdot p = n_i^2 = 1,5 \times 10^{10} \times T^3 \cdot \exp\left(\frac{-1,21}{\sigma \cdot T}\right) \quad (5.3)$$

$$\approx 1,9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-6} \quad \text{em } 300^\circ\text{K} \quad (5.4)$$

sendo:

σ : constante de Boltzmann,

T : temperatura absoluta.

Como o produto ($n \cdot p$) se mantém constante em uma dada temperatura, a contribuição dos portadores minoritários torna-se relativamente sem importância, desde que a quantidade de impurezas seja bem maior que n_i .

Na temperatura ambiente, praticamente todas as impurezas estão ionizadas e a seguinte aproximação pode ser empregada:

$$\rho \sim \frac{1}{q \cdot \mu_{p,n} (N_a - N_d)} \quad (5.5)$$

Isto é, a resistividade é função da concentração líquida de impurezas. Estas curvas podem ser encontradas no trabalho de Irvin^{5}.

5.2.2 O método e equipamento de medida de resistividade

A medida de resistividade foi feita pelo método de quatro pontas, dada a facilidade de dispormos do equipamento, bem como da vulgaridade deste processo no trabalho com semicondutores. A tese de L.C.Kretly^{6} apresenta uma análise teórica extensiva deste método.

O miliôhmímetro utilizado (tipo 503 C - Keithley, não confundir com L.C.Kretly) possui uma fonte de corrente estabilizada com valor mínimo de $3\mu\text{A}$ (rms). Devido à grande diferença de dopagem entre o substrato e a camada epitaxial, a tensão de rompimento é baixa ($\sim 1\text{V}$). Isto obrigou-nos a desviar por meio de potenciômetros de fio parte da corrente injetada na amostra para não haver modulação.

Como no presente caso a espessura da camada ($\bar{x}$) é bem menor que o espaçamento entre as pontas (1mm), pode-se calcular a resistividade por:

$$\rho = F_a \cdot x \cdot V/I \quad (5.6)$$

onde:

F_a : fator de correção (para nosso arranjo $F_a \approx 21,84$ ^{6})

V/I : razão tensão corrente medida no miliôhmímetro.

A tabela VII fornece os valores das medidas V/I efetuadas nas várias lâminas, o valor da resistividade calculado a partir de (5.5) e a quantidade líquida de impurezas eletricamente ativas calculado a partir da curva de Irvin apresentada na figura 23. Convém lembrar que para o silício, $1\text{ppb} \approx 5 \times 10^{13}$ átomos de impureza/ cm^3 .

Tabela VII - Medidas de Resistividade

lâmina e tetracloreto utilizado	espessura da camada epitaxial	corrente injetada ($\mu\text{A rms}$)	razão V/I (Ω)	$\bar{\rho}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	N (ppb)
N1-Phoenix	7,8 μm	0,75	2950	49,7	~ 6
		0,60	2900		
		0,30	2900		
N2-Phoenix	9,8 μm	0,75	2040	44,9	~ 6
		0,60	2100		
		0,30	2150		
N1-LED	13,6 μm	0,75	1212	35,8	~ 10
		0,60	1225		
		0,30	1180		
N1-LED	13,6 μm	0,75	1260	37,8	~ 10
		0,60	1300		
		0,30	1260		

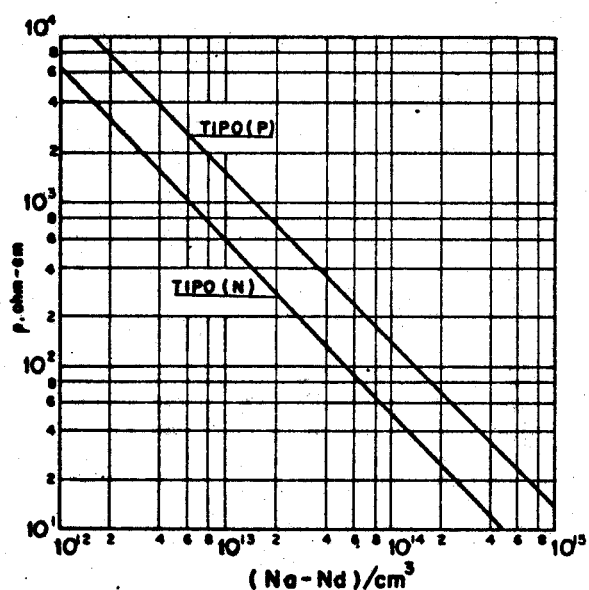


Figura 23. Resistividade versus densidade de impurezas ($N_a - N_d$) entre 10^{12} e 10^{15} átomos/ cm^3 .

5.3 Avaliação das impurezas através da característica Capacitância versus Tensão

5.3.1 Introdução {6,10,11,13}

A capacitância de depleção é definida por:

$$C = dQ/dV \quad (5.7)$$

onde dQ é o incremento de carga devido a um incremento de tensão aplicada dV .

Consideremos o caso particular de junções abruptas. Mediante a aplicação de polarização reversa, a região de cargas espaciais estende-se principalmente no lado menos dopado. A figura 24 ilustra uma distribuição qualquer de densidade líquida de impurezas ionizadas $N(x)$, em função da distância medida a partir da junção metalúrgica na região de leve dopagem.

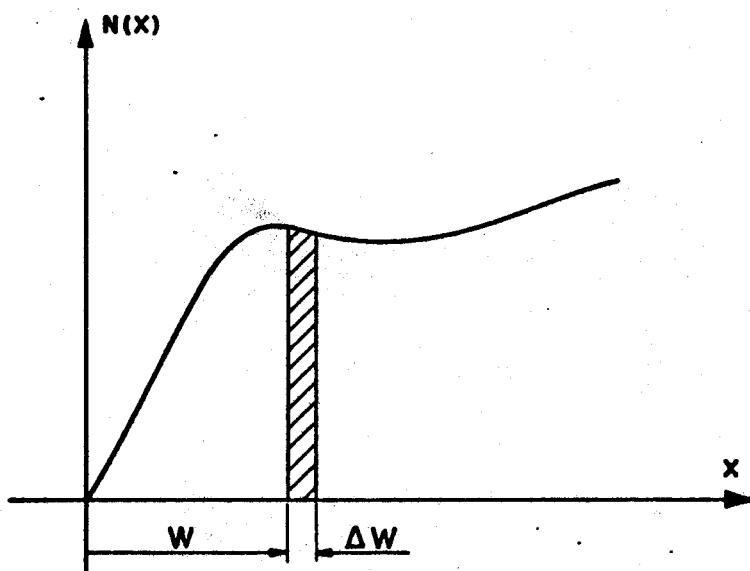


Figura 24. Perfil genérico da densidade líquida de impurezas ionizadas no lado menos dopado.

A aplicação de tensão reversa V provoca o aparecimento de uma região de depleção de largura W . Com incremento de tensão:

$$\Delta Q = A \cdot q \cdot N(W) \cdot \Delta W \quad (5.8)$$

A capacitância incremental pode ser escrita por:

$$C = \Delta Q / \Delta V = \epsilon_s \cdot A / W \quad (5.9)$$

onde: A : área da junção.

de (5.9) temos que:

$$\Delta W = -A \cdot \epsilon_s \cdot \bar{C}^2 \cdot \Delta C \quad (5.10)$$

substituindo em (5.8):

$$N(W) = \frac{-C^3}{q \cdot A^2 \cdot \epsilon_s} (dC/dV)^{-1} \quad (5.11)$$

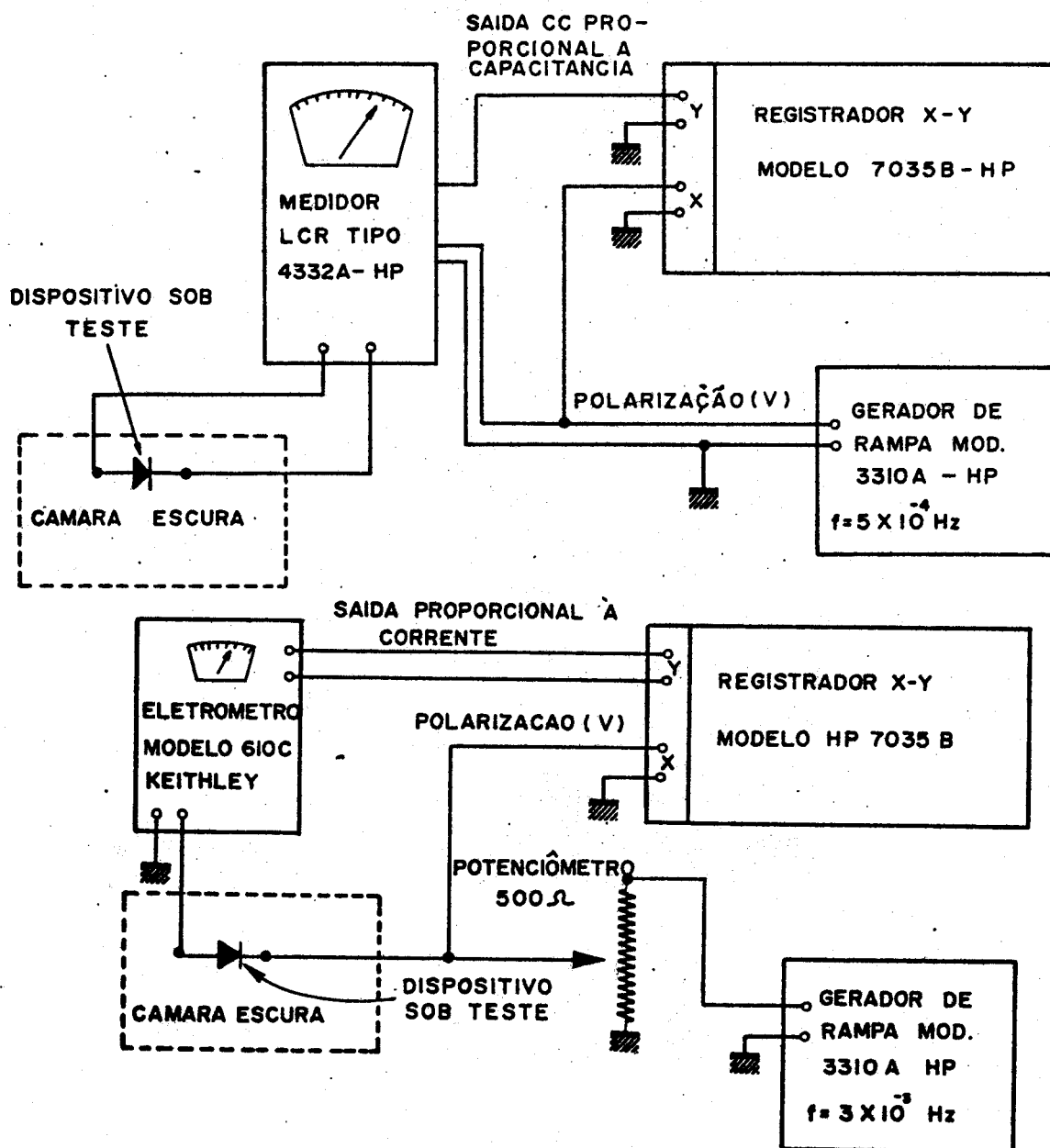
$$\text{com} \quad W = \frac{\epsilon_s \cdot A}{C} \quad (5.12)$$

5.3.2 Construção dos diodos epitaxiais

A metalização das lâminas tipo N com camada epitaxial foi realizada mediante evaporação de Alumínio (99,999%) durante 10 minutos à taxa de 2000 Å/min e pressão de 10^{-6} Torr.. O recozimento para formação do contacto ôhmico foi feito em 400°C sob atmosfera de Nitrogênio durante 20 minutos. A seguir as lâminas foram cortadas em quadrados de aproximadamente 3 mm de lado e montadas em encapsulamento T05 com soldagem direta no Ouro à 460°C. Para diminuição dos defeitos na junção devido ao processamento anterior, as bordas desta foram atacadas durante 8 min. com solução de 3HF:5HNO₃:3CH₃COOH. A taxa de remoção de silício por este processo é da ordem de 8µ/min.^{9}. As outras partes foram protegidas com pixe. O contacto elétrico na camada de alumínio foi feito por soldagem com ultrassom

5.3.3 Montagem e equipamentos de medida utilizados

Os arranjos empregados para as medidas da característica Capacitância (C) e Corrente (I) versus Tensão (V) são esquematizados nas figuras abaixo:



Figuras 25 e 26. Diagramas de blocos da montagem para a medida de C-V e I-V.

Na medida de I-V foi utilizado um potenciômetro de 500 Ω para melhorar o controle de nível do gerador de rampa.

5.3.4 Discussão sobre a precisão da medida de I-V

A precisão do traçador X-Y é de 0,2% e a precisão do eletrômetro para medida de corrente de 2%. Deve-se acrescentar a ambos um erro de leitura correspondente à largura do traço gráfico (0,3 mm).

5.3.5 Discussão sobre a precisão da medida de C-V

Analisemos o circuito de medida de capacitância empregado pelo modelo HP-4332A (figura 27).

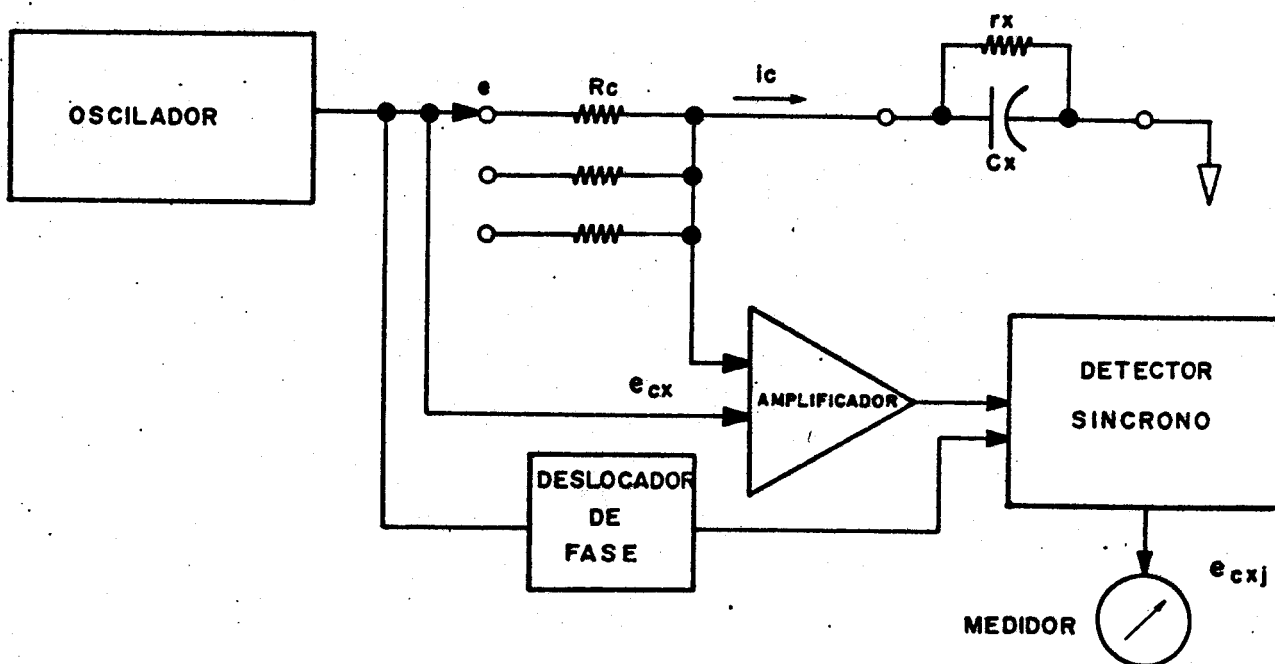


Figura 27. Diagrama do medidor de capacitância HP-4332A.

Se R_c for desprezível em relação a impedância incôgnita: $\{r_x/(1 + j\omega.C_x.r_x)\}$, a tensão aplicada no capacitor é constante. A queda de tensão em R_c provoca um sinal proporcional a corrente que flui através do capacitor. Após amplificação este sinal alimenta um detector síncrono cuja saída é proporcional somente a C_x . Matematicamente isto pode ser expresso por:

$$\text{Se } R_c \ll r_x / (1 + j\omega.C_x.r_x) \quad (5.13)$$

$$i_c = \frac{e}{R_c + r_x / (1 + j\omega.C_x.r_x)} \quad (5.14)$$

$$= \frac{(1 + j\omega.C_x.r_x)}{r_x} . e \quad (5.15)$$

$$e_{cx} = (R_c/r_x + j\omega.C_x.R_c) . e \quad (5.16)$$

$$e_{cxj} = \omega.C_x.R_c.e.G \quad (5.17)$$

e, ω , R_c e G são constantes, portanto:

$$C_x = k.e_{cxj} \quad (k=1/\omega.R_c.e.G) \quad (5.18)$$

onde:

R_c : Resistor de medida

e : tensão de saída do oscilador

$\omega=(2\pi f)$ (f : frequência de medida)

i_c : corrente através de R_c , r_x e C_x

e_{cx} : queda de tensão através de R_c

e_{cxj} : tensão de saída do detector síncrono

G : ganho do amplificador e detector

C_x : capacitância desconhecida

r_x : resistência de perdas

Julgamos interessante esta análise visto que em nosso caso, como veremos, r_x é uma função não linear da tensão.

A especificação fornecida pelo fabricante é a seguinte:

$$\text{Erro} \equiv E = \pm \{1\% \text{ da medida} + (1,5 + 3/(\omega.r_x.C_x))\% \text{ fundo de escala} + 0,03 \text{ pF}\} \quad (5.19)$$

Devemos acrescentar mais 0,5% devido ao traçador X-Y (0,2%) e o erro de leitura do traço gráfico (0,3mm $\equiv$ 0,3%). Todo trabalho foi feito em fundo de escala de 100pF e frequência de 100 kHz.

Deste modo, podemos escrever:

$$E = \pm \{1,5\%.C_x + 4,8 \times 10^8 / (r_x.C_x) + 1,53\} \text{ (pF)}, \dots \dots \dots (5.20)$$

O produto ($r_x.C_x$) diminui com a diminuição de tensão reversa aplicada e portanto o erro aumenta.

5.3.6 Resultados experimentais

As figuras 28, 29 e 30 mostram as características típicas C-V, I-V, bem como o erro E associado à medida de C nos diodos analisados.

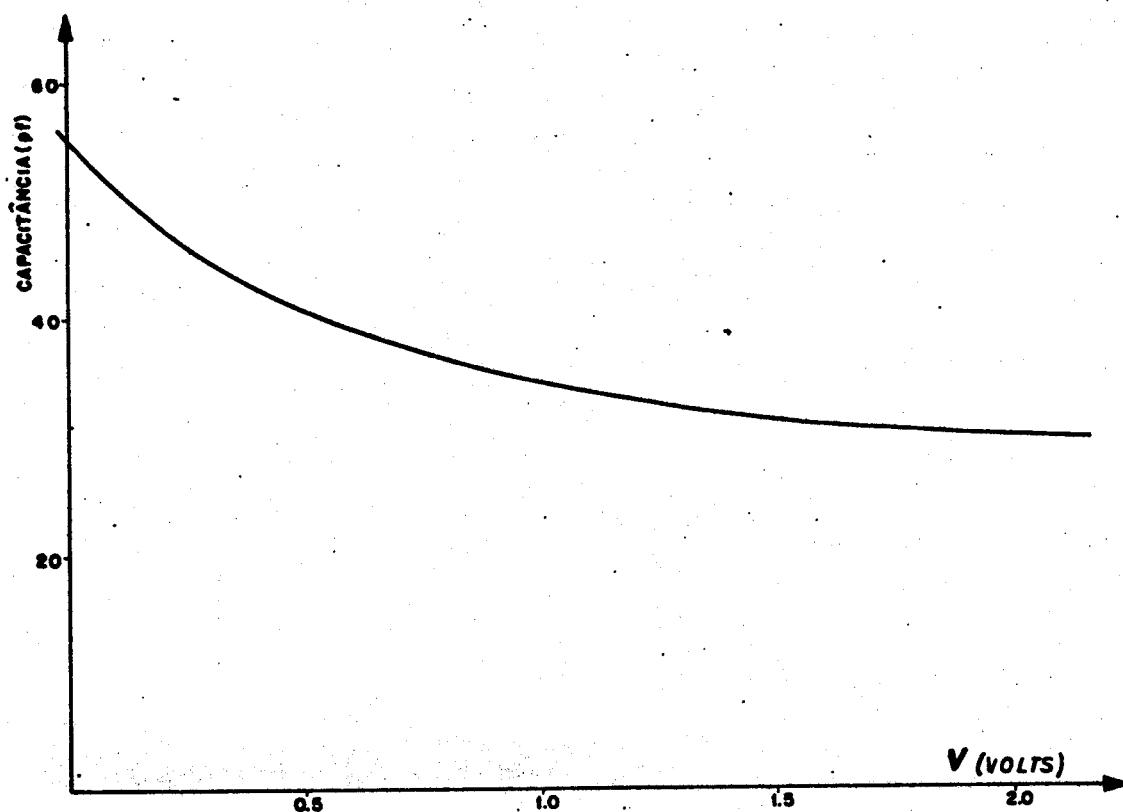
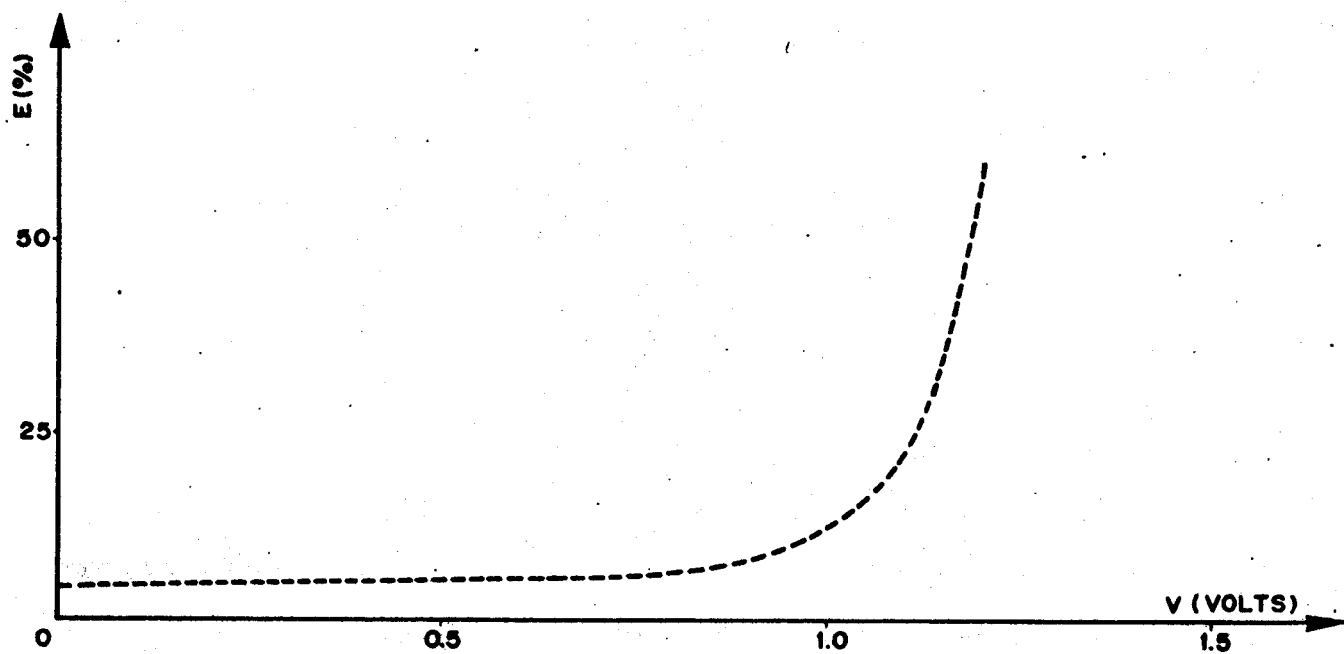
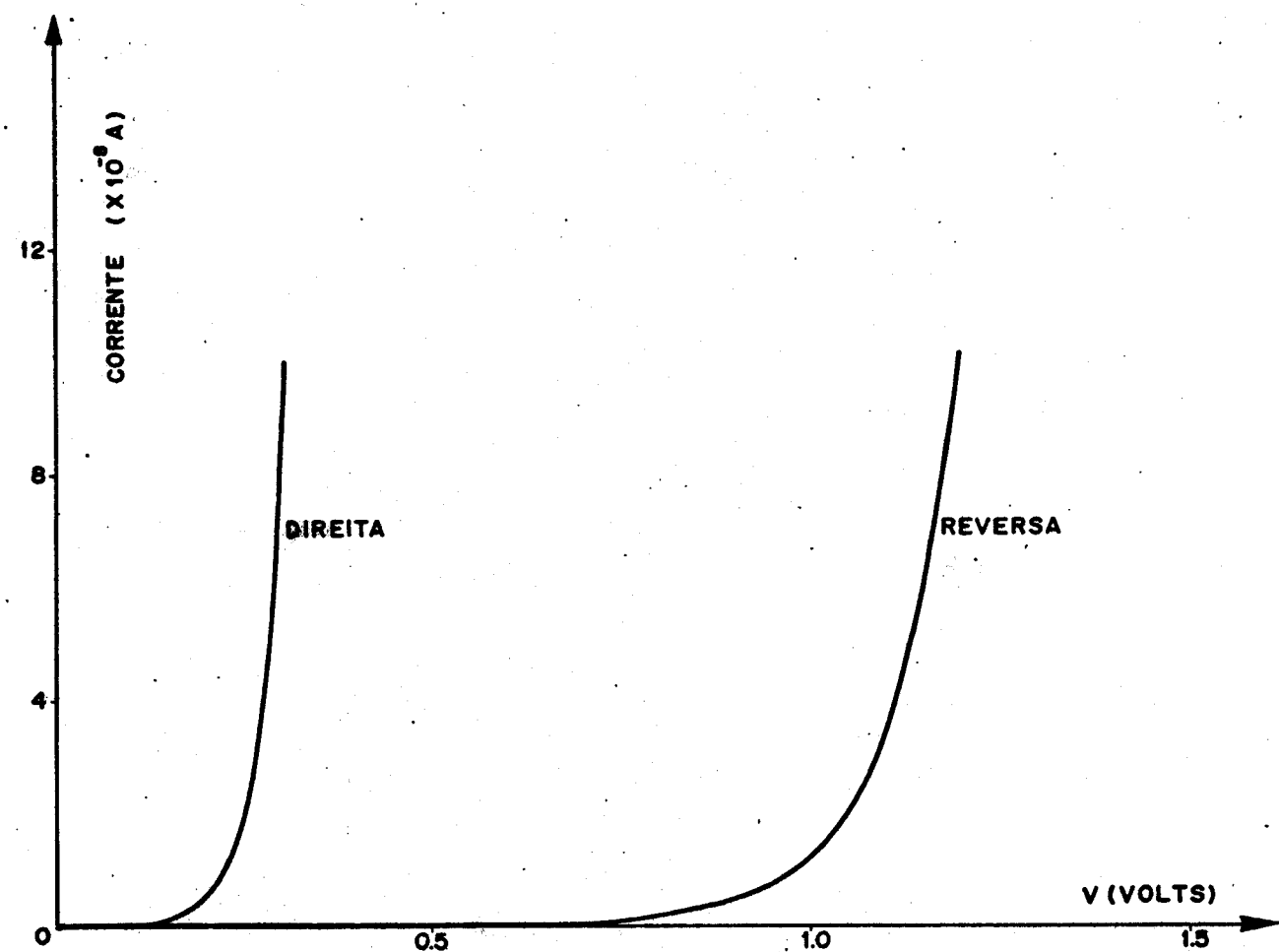


Figura 28. Característica típica da Capacitância versus Tensão reversa (C-V) apresentada nos diodos analisados.



Figuras 29 e 30. Característica típica da Corrente versus Tensão (I-V) e Erro típico associado à medida de C dos vários diodos analisados.

O erro aproximado na medida de dopagem calculado a partir da equação (5.11) pode ser avaliado por:

$$\delta N = 3\delta C + 2\delta A + 2\delta C + 2\delta V$$

ou: $\delta N = 5\delta C + 2\delta A + 2\delta V$ (5.21)

onde: δN : erro relativo aproximado da dopagem

δC : erro relativo da medida de C

δA : erro relativo da medida de A

δV : erro relativo da medida de tensão.

Como podemos notar, δC varia com a tensão aplicada e, deste modo sô consideramos valores em que $\delta C \leq 8\%$. A área da junção foi medida com um microscópio micrométrico de tal modo que $\delta A < 10\%$. O valor de δV corresponde à imprecisão do traçador X-Y (0,2%) mais o erro de leitura do traço gráfico (0,3%).

Pela aplicação de (5.21) temos que $\delta N \leq 61\%$.

A partir das medidas e equações (5.11) e (5.12) podemos levantar os perfis de dopagem dos diodos. Os resultados são apresentados nas figuras 31 à 34. Verifica-se dentro da precisão de nossas medidas um perfil de impurezas praticamente constante. A Tabela X fornece os valores extremos do nível de impurezas das camadas epitaxiais em unidades de ppb, obtidos através das curvas apresentadas nas figuras 31 à 34.

Tabela X - Níveis de impurezas nas camadas epitaxiais		
lâmina de substrato	tetracloreto	N (ppb)
N1: tipo N, $\rho < 0,01 \Omega \cdot \text{cm}$	Phoenix(importado)	4,2-5,7
N1: tipo N, $\rho < 0,01 \Omega \cdot \text{cm}$	LED (nacional)	5,4-6,9
N2: tipo N, $\rho = 0,015 \Omega \cdot \text{cm}$	Phoenix(importado)	2,8-4,7
N2: tipo N, $\rho = 0,015 \Omega \cdot \text{cm}$	LED (nacional)	5,9-7,6

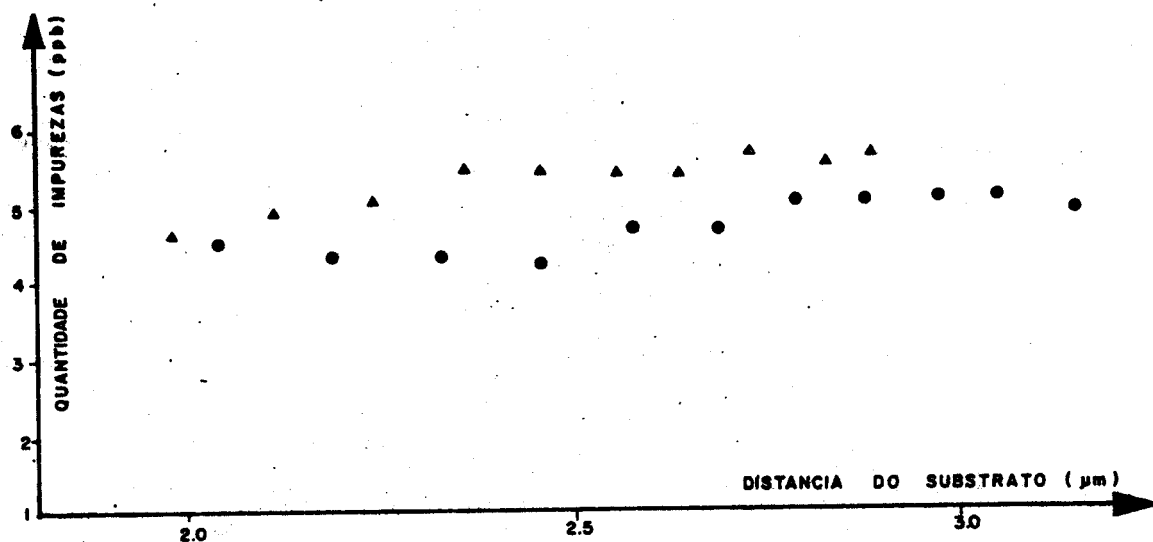


Figura 31. Perfil de impurezas na camada epitaxial obtida com tetracloreto de silício importado, sobre lâmina tipo N e resistividade $< 0,01 \Omega \cdot \text{cm}$.

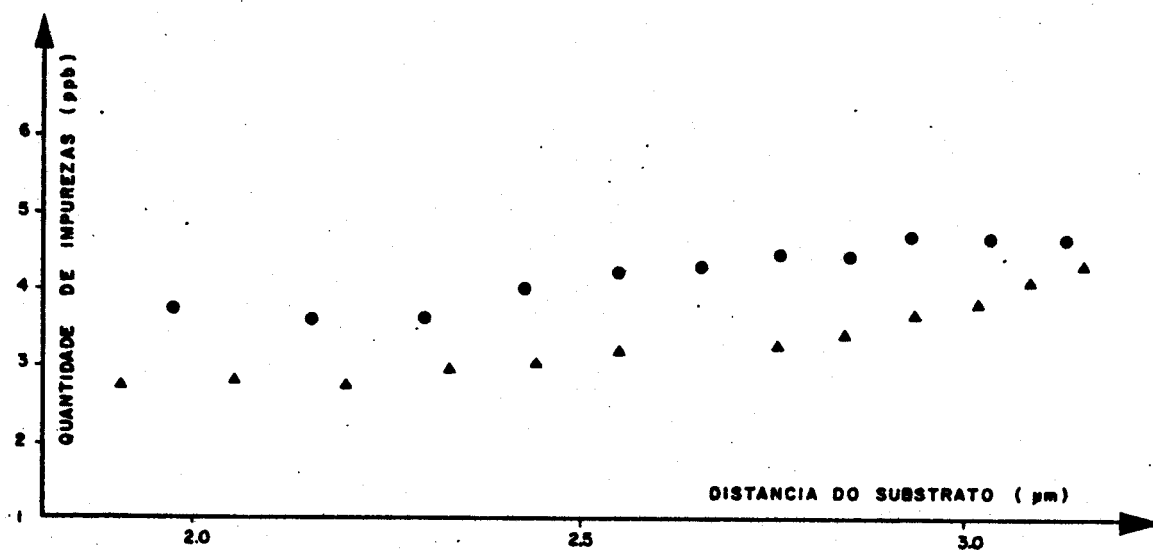


Figura 32. Perfil de impurezas na camada epitaxial obtida com tetracloreto de silício importado, sobre lâmina tipo N e resistividade $= 0,015 \Omega \cdot \text{cm}$.

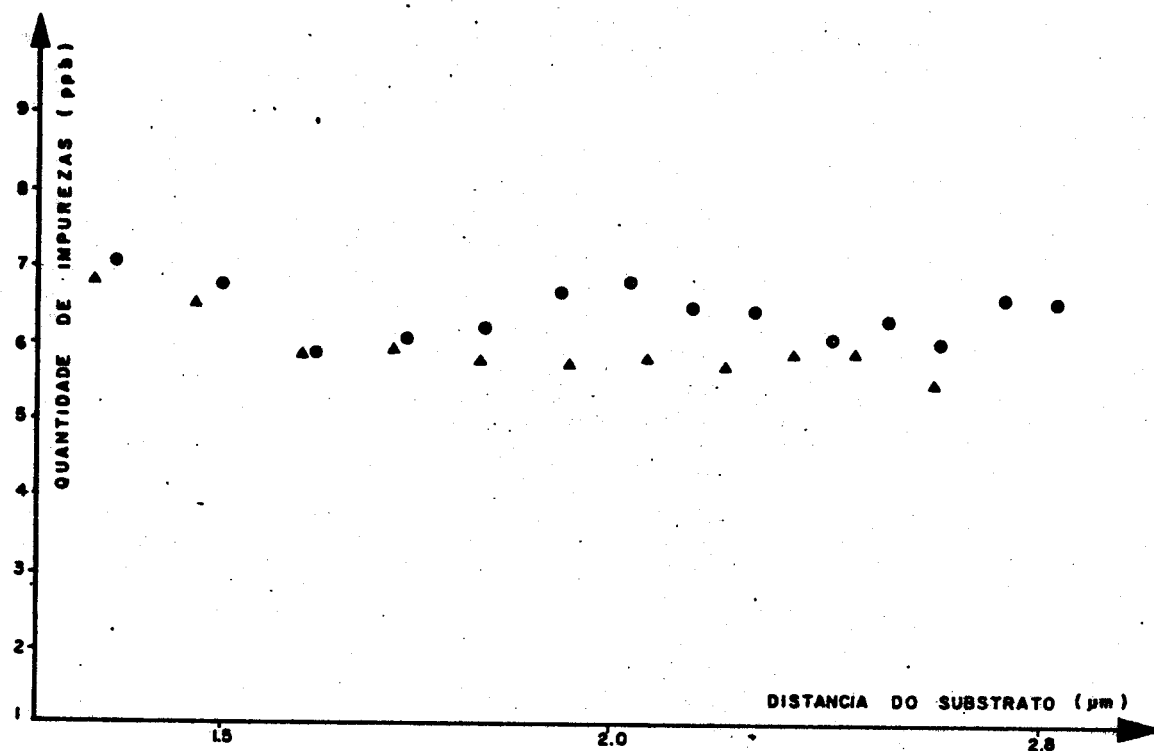


Figura 33. Perfil de impurezas na camada epitaxial obtida com tetracloreto de silício nacional, sobre lâminas tipo N e resistividade $< 0,01 \Omega \cdot \text{cm}$.

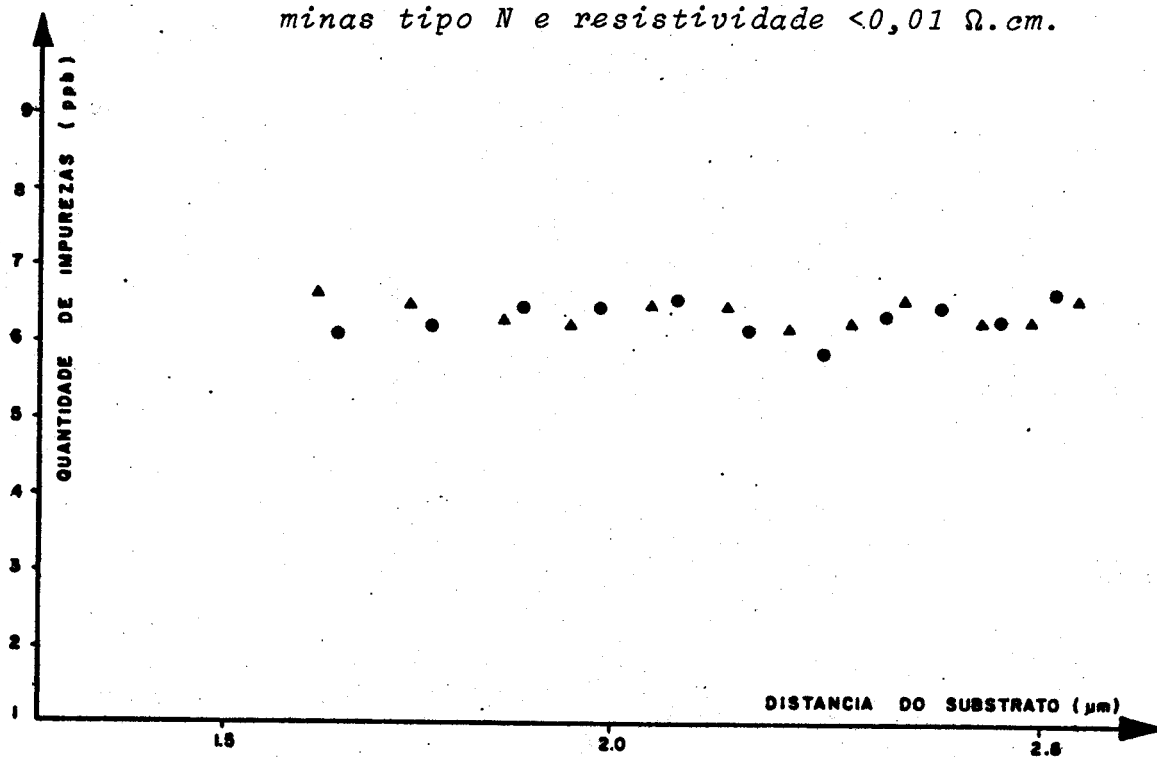


Figura 34. Perfil de impurezas na camada epitaxial obtida com tetracloreto de silício nacional, sobre lâminas tipo N e resistividade $= 0,015 \Omega \cdot \text{cm}$.

5.4 Conclusões

Houve ótima concordância entre a medida de resistividade e a característica C-V para avaliação da quantidade líquida de impurezas eletricamente ativas. Não houve diferença apreciável entre as camadas epitaxiais crescidas a partir do tetracloreto importado e do produzido localmente. Durante o processo epitaxial pode ter havido contaminação devido à limpeza do reator e ao Hidrogênio utilizado, pois a quantidade de impurezas medidas no tetracloreto importado foram um pouco superiores às suas especificações. O tetracloreto de silício nacional também pode ter sido contaminado pelo importado, pois este último foi utilizado primeiramente no reator.

A dopagem das camadas epitaxiais na maioria dos circuitos integrados monolíticos é da ordem de 10^{16} a 10^{19} átomos de impureza/cm³ [14]. Deste modo, o tetracloreto produzido, com dopagem pelo menos duas ordens de grandeza menor, pode ser convenientemente empregado na construção de grande parte destes componentes.

5.5 Bibliografia

- (1) W.J.McAleer et al, Method for Analysing Volatile Silicon Compounds, J.Electrochemical Society, Vol 109, nº2, February, U.S.A. 1962
- (2) H.C.Theuerer, Epitaxial Silicon Films by the Hydrogen Reduction of SiCl_4 , J.Electrochemical Society, vol 108, nº7, U.S.A. 1961.
- (3) E.G.Bylander, "Kinectics of Silicon Crystal Growth from SiCl_4 Decomposition, J. Electrochemical Society, vol 109 nº2, U.S.A. 1962
- (4) V.S.Ban, S.L.Gilbert, Chemical processes in vapor deposition of Silicon, J.Electrochemical Society, vol122, nº 10, U.S.A. 1975.
- (5) J.C.Irvin, Resistivity of Bulk Silicon and of Diffused Layers in Silicon, Bell System. Technical Journal, vol 41 pp 387-410, U.S.A., 1962.
- (6) L.C.Kretly, Medidas elétricas em dispositivos semicondutores, Tese de Mestrado - FEC - Universidade de Campinas, Brasil, Dezembro de 1978.
- (7) Keithley Instruments Inc., Instruction Manual Model 503C Cleveland, Ohio, U.S.A.
- (8) W.R.Runyan; Silicon Semiconductor Technology, Texas Instruments Electronics Series, McGraw-Hill Book Company, U.S.A. 1965.
- (9) P.F.Kane, G.B.Larrabee; Characterization of Semiconductor Materials, Table 9-4, Etches used for etch lapping of semiconductors in diffusion studies, Texas Instruments Electronics Series, McGraw-Hill Book Co, U.S.A., 1970.

- (10) N.I.Meyer, T.D. Guldbrandsen, Method for Measuring Impurity Distributions in Semiconductor Crystals, Proceedings of the IEEE, USA, November, 1963.
- (11) C.O.Thomas, D.Kahng, R.C.Manz, Impurity Distribution in Epitaxial Silicon Films, J.Electrochemical Society, Vol 109, n°11, USA, November, 1962.
- (12) D.Kahng, C.O.Thomas, R.C.Manz; Epitaxial Silicon Junctions, J. Electrochemical Society, Vol n°110, n°5 USA, May, 1963.
- (13) W.E.Carter, H.K.Gummel, B.R.Chawla, Interpretation of Capacitance Vs. Voltage Measurements of P-N Junctions, Solid State Electronics, Vol 15, pp 195-201- Pergamon Press, Great Britain, 1972.
- (14) R.M.Warner Jr, Integrated Circuits, Semiconductor Products Division, New York, McGraw-Hill Book Co., USA, 1975.

Apêndice 1 - Toxicologia

1. Cuidados na utilização do cloro (Cl_2)

A pressão atmosférica o cloro é um gás amarelo esverdeado e aproximadamente duas vezes e meia mais pesado que o ar. Devido a esta característica, quando houver escape acidental de cloro, este flui aos níveis mais baixos da sala ou do prédio. O cloro não é inflamável nem explosivo, entre tanto reage quimicamente com várias substâncias e pode inflamar ou explodir quando em contacto com materiais combustíveis. Na presença de umidade torna-se um agente muito corrosivo aos metais comuns.

O gás cloro tem odor característico picante - com limite de detecção da ordem de alguns ppm no ar.

O cloro líquido, em contacto com os olhos, pe les ou roupas, pode causar severas queimaduras. Quando libertado na atmosfera sua vaporização é imediata, provocando efeitos irritantes e sufocantes, podendo levar à morte.

Os efeitos fisiológicos do gás cloro podem ser estimados dos seguintes dados:

- odor mínimo detectável..... 3,5 ppm
- quantidade mínima necessária para irritação da garganta..... 15,1 ppm
- quantidade mínima para causar tosse 30,2 ppm
- quantidade mínima para causar leves sintomas de envenenamento após várias horas de exposição 1,0 ppm
- quantidade máxima que pode ser respirada por uma hora sem efeitos sérios..... 4,0 ppm
- quantidade perigosa em 30 minutos à 1 hora....40-60 ppm
- quantidade fatal depois de inalação profunda.. 1000 ppm

Consequentemente o gás cloro deve ser considerado um elemento químico perigoso e todo cuidado deve ser tomado independentemente do tamanho do sistema. Deve-se ter sempre à mão uma máscara apropriada para a ação conveniente quando da fuga repentina e acidental do gás.

Os cilindros de cloro devem ser manuseados com cuidado. Normalmente possuem uma válvula de segurança que abre quando a temperatura atinge aproximadamente 70°C, para prevenção de explosões. Caso ocorra vazamento, não deve-se jogar água, pois esta reage com o cloro produzindo calor e deste modo aumentando a vazão. O tambor deve ser colocado em tal posição que o escape seja somente gasoso, pois por uma mesma secção, a quantidade de cloro que passa como líquido é da ordem de 15 vezes maior que sob a forma gasosa. A amônia pode servir como neutralização parcial, além de servir como indicador de vazamentos, pois pode-se notar o escape facilmente pela formação de fumos brancos.

2. Cuidados com o tetracloreto de silício (SiCl_4)

O tetracloreto de silício é líquido, incolor, de alta pressão de vapor à temperatura ambiente. Decompõe-se violentamente com água formando HCl e sílica. Reage com muitos solventes orgânicos como alcôois, cetonas, aminas, etc.

O manuseio do tetracloreto de silício é extremamente perigoso se não forem tomadas todas as precauções necessárias.

O tetracloreto de silício:

- é volátil e em contacto com a umidade atmosférica solta fumos altamente tóxicos e vapores corrosivos.
- reage violentamente com a água e muitos solventes orgânicos (perigo de explosão).
- forma compostos clorosilanos com alto ponto de ebulição durante os processos de epitaxia e que incendeiam espontaneamente no ar.

Deve-se tomar cuidado com vazamentos acidentais, principalmente em encanamentos de esgoto contendo água (perigo de explosão)

Deve-se trabalhar com sistema de exaustão para evitar contacto com os fumos, usar óculos de segurança com boa vedação, respiradores com filtros alcalinos apropriados, roupas de segurança, de preferência à prova de fogo.

As queimaduras devem ser tratadas com solução de bicarbonato de sódio ou com bastante água e em seguida aplicação de pomada alcalina. As queimaduras nos olhos devem ser lavadas prolongadamente com solução de 3% de bicarbonato de sódio. Deve-se consultar um médico em cada caso.

Os vazamentos acidentais devem ser cobertos com carbonato de sódio até que todo líquido seja absorvido. Então, cuidadosamente adicionar água para a limpeza final. Não deve-se permitir que o vazamento atinja encanamentos de esgoto (perigo de explosão). Os vapores devem ser removidos por exaustão e recomenda-se usar óculos e máscara durante todo trabalho.

3. Referências

- (1) Raymond E. Kirk, The Encyclopedia of Chemical Technology, Vol 12, The Interscience Encyclopedia Inc, New York, 1968.
- (2) Bureau of Mines - Technical Paper nº 248 - EUA
- (3) Technical Information- Wacker Chemitronic Gesellschaft für Elektronik-Grundstoffe mbH, D.8263 Burghausen, Germany, 1977.

Apêndice 2 - Análise de Espectrometria de Massa

O espectrômetro de massa permite a identificação das moléculas ionizadas de acordo com suas massas. O equipamento empregado (FINNIGAN 1015C) é do tipo quadrupolar. O esquema do instrumento é apresentado na figura A.1.

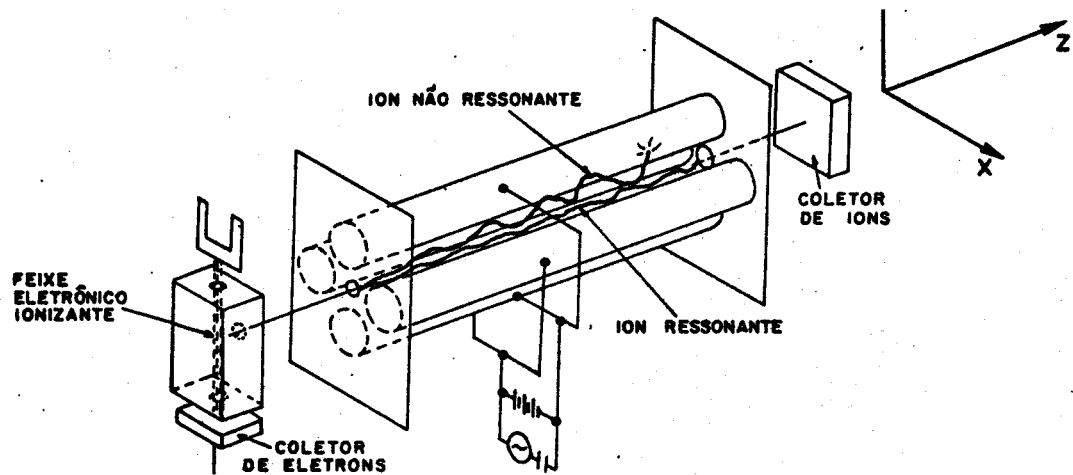


Figura A.1 Esquema do espectrômetro de massa quadrupolar.

Neste instrumento os íons são injetados ao longo do eixo de quatro hastes metálicas exatamente retas e paralelas. As hastes diagonalmente opostas são ligadas simultaneamente a um gerador de r.f. e uma fonte c.c. Nenhum dos campos tem componentes paralelos as hastes. O potencial ϕ num ponto qualquer (x,y) em função do tempo (t) é dado aproximadamente - por:

$$\phi = \frac{(V_{cc} + V_o \cdot \cos \omega t)(x^2 - y^2)}{h^2} \quad (a.1)$$

onde:

V_{cc} : potencial contínuo aplicado

V_o : amplitude da tensão de r.f.

ω : frequência (rad/s)

h : metade do espaçamento entre duas hastes diagonalmente opostas.

A força lateral sobre um íon de carga unitária (q) é obtida pela diferenciação de (a.1) com relação a x e y .

$$F_x = -q \cdot \frac{\delta \phi}{\delta x} = -q \cdot \frac{(V_{cc} + V_o \cos \omega t)}{h^2} \cdot 2x \quad (a.2)$$

$$F_y = -q \cdot \frac{\delta \phi}{\delta y} = +q \cdot \frac{(V_{cc} + V_o \cos \omega t)}{h^2} \cdot 2y \quad (a.3)$$

Pela lei de Newton, um íon de massa m e carga q terá a seguinte equação de movimento:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{2}{h^2} \cdot \frac{q}{m} \cdot (V_{cc} + V_o \cos \omega t) x = 0 \quad (a.4)$$

$$\frac{d^2 y}{dt^2} - \frac{2}{h^2} \cdot \frac{q}{m} \cdot (V_{cc} + V_o \cos \omega t) y = 0 \quad (a.5)$$

Estas funções mostram uma componente periódica de frequência e uma dependência da relação (q/m).

Para $V_{cc}/V_o > 0,168$ não há convergência.

Para $V_{cc}/V_o < 0,168$ existe apenas um estreito intervalo de frequências em que as trajetórias não são divergentes. Fora deste intervalo, os íons colidirão com uma ou outra haste.

Consegue-se a seleção de massas mantendo-se a frequência fixa e variando-se os potenciais de c.c. e r.f. em mudar a razão entre eles.

O feixe eletrônico é coletado em uma placa anódica e amplificado. Mediante a conexão com um minicomputador, o espectro é apresentado numericamente, com as abundâncias relativas em % normalizadas com relação ao pico máximo.

A resolução é comumente definida como $(\Delta M/M)$, sendo ΔM a diferença nos números de massa que dá um vale de 10% entre ps picos de número de massa M e $(M+\Delta M)$, onde os dois picos são de igual altura (fig A.2)

No instrumento utilizado a resolução é de 1200 para $M = 600$. Geralmente a resolução não é uniforme em toda escala de massas, tornando-se melhor para números de massa menores.

A fonte de íons é formada por um filamento de tungstênio que emite elétrons restritos magneticamente em determinado espaço.

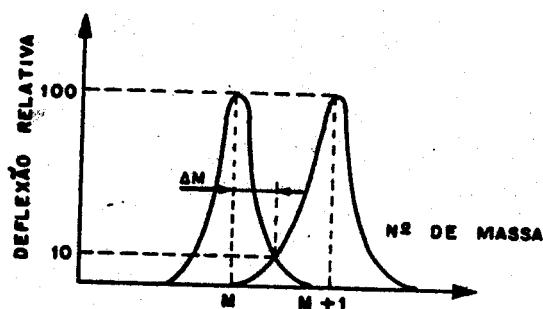
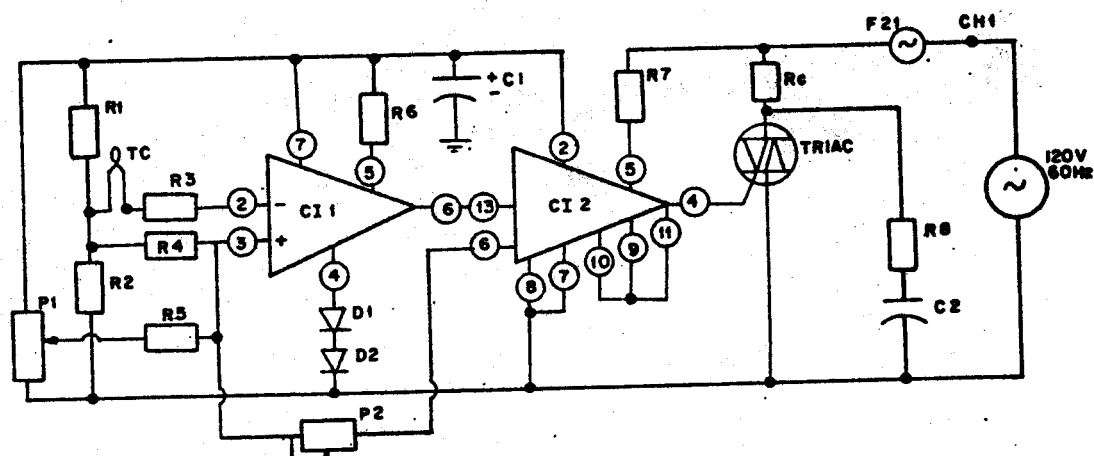


Figura A.2 Ilustração da definição de resolução em espectrometria de massa.

2. Referências

- (1) Galen W. Ewing, Métodos Instrumentais de Análise Química, Vol. 2. Editora da Universidade de São Paulo, 1972.
- (2) Nivaldo Bacchan, Desenvolvimento de métodos conjugados com a cromatografia de gás para análise dos compostos orgânicos. Tese de Mestrado. I.Q. UNICAMP, 1975.

Apêndice 3. Controlador de temperatura montado



COMPONENTES

R1 6,2 K Ω 1/2 W
 R2 6,2 K Ω 1/2 W
 R3 2 K Ω 1/2 W
 R4 2 K Ω 1/2 W
 R5 150 K Ω 1/2 W
 R6 50 K Ω 1/2 W
 R7 5 K Ω 1/2 W
 R8 1 K Ω 1/2 W
 P1 20 K Ω 1/2 W LINEAR
 P2 1 M Ω 1/2 W LINEAR
 D1 DIODO 1N 914
 D2 DIODO 1N 914
 C1 100 μ F 200V ELETROLITICO
 C2 1 μ F 200V
 CI1 3080A RCA
 CI2 3059 RCA
 TR TRIAC 30A 200V
 TC TERMOPAR Fe-Co
 RC ENROLAMENTO DO FORNO
 F21 FUSIVEL 30A
 CH1 CHAVE LIGA DESLIGA 30A

1. Referências.

(1) RCA Components Data Book, 1975, USA.